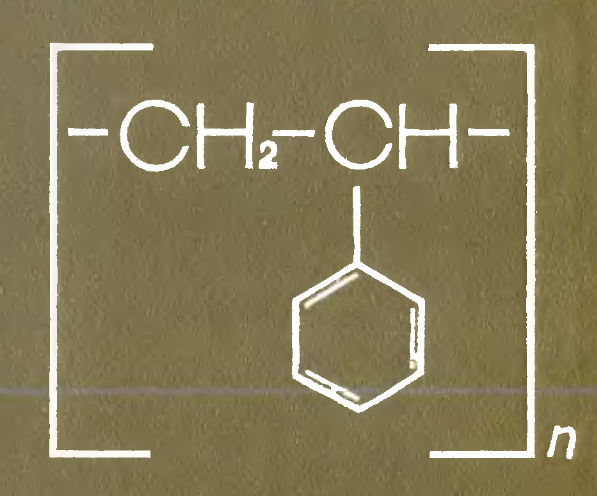
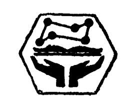
ПОЛИСТИРОЛ



ПОЛИСТИРОЛ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
1975

УДК 678.746.22
П50

Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М., «Химия», 1975.
288 с., 23 табл., 121 рис., список литературы, 446 ссылок.

Книга посвящена получению, переработке и применению полистирола — крупнотоннажного полимера, занимающего ведущее место в мировом производстве пластмасс.

В книге впервые предпринимается попытка научного подхода к технологии получения и переработки полимеров, который базируется на методах математического моделирования; последние основаны на количественном изучении поведения материала в условиях переработки и применения, а также на кинетической информации о механизме синтеза.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников, конструкторов химической, машиностроительной, электротехнической, радиотехнической и других отраслей промышленности, занятых исследованием, производством и переработкой полимеров. Она может быть полезна студентам соответствующих специальностей.

Авторы: *МАЛКИН А. Я., ВОЛЬФСОН С. А., КУЛЕЗНЕВ В. Н., ФАЙДЕЛЬ Г. И.*

П $\frac{31410\text{-}066}{050\,(01)\text{-}75}$ 66—75

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Насколько авторы могут судить по опыту предшественников на ниве научно-литературного труда, двухстраничные предисловия к книгам обычно пишутся с подсознательным стремлением попытаться заранее как-то оправдаться, зачем, собственно, они все это написали, ибо нет никаких гарантий, что это станет ясным из текста книги. Попробуем сформулировать, что читатель найдет в нашей книге и чего он в ней заведомо не найдет.

Полистирол представляет собой один из наиболее важных полимерных материалов, и его техническое значение очевидно. Кроме того, полистирол оказался чрезвычайно удобной лабораторной «морской свинкой» и, по-видимому, является сейчас рекордсменом по количеству и, может быть, по качеству методических и чисто научных исследований. Исходя из этих обстоятельств, мы хотели на примере полистирола рассмотреть: каким набором приемов и средств располагает современная наука о полимерах при объективном описании различных свойств материала, начиная от его синтеза, каковы характеристики материала на стадии его переработки (формования) в изделие, и, наконец, как себя ведет материал, превращенный в более или менее полезное изделие.

Существует огромное множество технических и технологических приемов оценки всего того, что было перечислено выше. Отнюдь не отрицая возможной их практической ценности, мы не рассматриваем этой группы методов, но хотим опереться только на так называемые научно обоснованные методы, имея под этим в виду те способы описания свойств и поведения материала, которые в наиболее чистых условиях позволяют получить его наиболее общие «фундаментальные» характеристики.

Конечно, мы хотели бы надеяться, что излагаемый материал будет полезен не только специалистам, работающим непосредственно с полистиролом, но и специалистам, занимающимся получением, переработкой и применением полимеров. Вообще же надо сказать (заранее соглашаясь со всеми, кто пожелает обратить это в упрек данной книге), что переход от лабораторных исследований, даже выполненных на очень высоком научном уровне, к реальным технологическим проблемам сегодня остается, по-видимому, самым слабым местом в наших взаимоотношениях с полимерами. Пока в очень

большой мере это представляется делом искусства отдельных любителей, и уровень этого искусства весьма невысок. Хотя большинство авторефератов диссертаций, защищаемых по полимерной тематике, и начинается обязательным абзацем о важной роли данной проблемы для развития промышленности, все же приходится признавать, что промышленность пластических масс медленно и с трудом осваивает многие эффектные достижения науки.

Только этим можно объяснить такие парадоксы, как, например, разрыв во времени между теоретическими исследованиями молекулярно-весового распределения (50-е годы) и практическим применением молекулярно-весового распределения для оценки качества продукта и оптимизации технологического процесса синтеза (70-е годы).

Все же проблема строго научного подхода к технологии синтеза и формования синтетических полимеров чрезвычайно актуальна. Решение ее должно дать громадный экономический эффект как за счет улучшения свойств материалов, так и за счет оптимизации процессов синтеза и переработки.

Мы бы хотели, чтобы эта книга, хотя в ней в явном виде не содержится ответов на поставленный вопрос, способствовала пониманию этой проблемы, и если бы читатель увидел, основываясь на излагаемых фактах, трактовках и соображениях, потенциальную возможность пути преодоления существующего расхождения между «наукой» и «технологией», мы бы считали свою задачу выполненной.

При работе над книгой вклад и ответственность авторов распределились следующим образом: часть первая написана канд. хим. наук Вольфсоном С. А. и канд. техн. наук Файделем Г. И., часть вторая — докт. физ.-мат. наук Малкиным А. Я. (гл. IV—VI) и докт. хим. наук Кулезневым В. Н. (гл. VII).

Авторы выражают искреннюю благодарность докт. физ.-мат. наук Слуцкеру А. И., любезно согласившемуся прочесть в рукописи гл. VI и сделавшему ряд полезных и ценных замечаний.

Авторы безусловно и безоговорочно будут благодарны всем, кто сочтет возможным и найдет время высказать возникшие при чтении книги соображения и критические замечания независимо от степени их резкости.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

В этой части книги очень кратко описаны физические свойства и методы анализа мономера и гомополимера стирола, предваряющие более детальное рассмотрение термодинамики полимеризации, кинетики и механизма основных типов процессов образования полистирола и сополимеров с преобладающим содержанием стирола.

Анализ термодинамических свойств системы стирол — полистирол позволяет определить границы условий, при которых возможно образование высокомолекулярного продукта. Другой практически важный аспект термодинамики — расчет и определение теплового эффекта полимеризации.

Исследование механизмов различных способов ведения процесса полимеризации дает ценную информацию о молекулярной структуре образующегося продукта, включая стереорегулярность, разветвленность, молекулярно-весовое распределение по длинам цепей, функциональные группы и т. п. Молекулярная структура полимера в сильнейшей степени влияет на его свойства в процессах переработки и эксплуатации, хотя в настоящее время характер этого влияния не всегда прослеживается достаточно четко.

Основным инструментом при выяснении механизма процесса является исследование кинетических закономерностей протекания реакции. В кинетике полимеризационных процессов помимо констант скоростей элементарных и брутто-реакций рассматриваются специфические кинетические параметры — средняя степень полимеризации, распределение по молекулярным весам, плотность разветвлений и другие, позволяющие количественно охарактеризовать молекулярную структуру образующегося продукта.

В целом кинетическая информация является основой и для организации производства материала, точнее, для разработки технологии производства конкретного полимера.

Хотя гомополимер стирола можно получить только полимеризацией мономера (ср., например, с полиформальдегидом, который можно получить, полимеризуя мономерный формальдегид, циклический тример — триоксан или тетрамер — тетраоксан, путем ступенчатой полимеризации метиленгликоля или гемиформаля метиленгликоля), существуют и параллельно развиваются несколько способов ведения процесса. Наиболее старыми методами являются блочная

полимеризация (радикальная полимеризация в массе мономера), радикальная полимеризация в растворе, эмульсии, суспензии, ионная полимеризация в растворе, осадительная полимеризация и т. д.

Понятие «полистирол» охватывает и олигомерные продукты со средней степенью полимеризации порядка 8—10 и анионные полимеризаты с $\overline{M} \approx 10^6$.

Разные способы полимеризации различаются кинетическими закономерностями, параметрами молекулярной структуры образующихся продуктов, их морфологией. Когда речь идет о получении изотактического (стереорегулярного) или атактического продукта, то эти различия достаточно очевидны. Но важно подчеркнуть, что и в пределах одного механизма полимеризации способы ее осуществления (тип реактора, характеристика среды) влияют и на кинетические закономерности процесса, и на молекулярную структуру продукта.

Для многих технологов возможно не явится откровением утверждение о том, что «блочный», «суспензионный» и «эмульсионный» полистиролы помимо морфологии (что очевидно) различаются только МВР и средними значениями молекулярных весов, а также содержанием примесей. А вот предсказать, как переход от лабораторного периодического реактора к промышленному проточному или, что еще сложнее, к каскаду последовательно соединенных проточных аппаратов различной конфигурации скажется на молекулярной характеристике и свойствах продукта, не всегда удается даже при использовании современной вычислительной техники.

Расчет и сравнение различных типов реакторных устройств, сравнительный анализ различных (по механизму) способов проведения полимеризации, поиск и расчет «оптимальных» режимов, масштабирование (т. е. переход от меньших реакционных объемов к бо́льшим) объединяют в настоящее время в проблему моделирования полимеризационных процессов. Она тесно связана с задачей автоматического регулирования и управления процессом. Рассмотрению этой проблемы посвящена гл. III.

Все сказанное выше в равной степени относится и к процессам образования сополимеров. В последнем случае молекулярная структура продукта и соответственно кинетика реакции образования сополимера усложняются в связи с появлением новых параметров. Основные структуры стирольных сополимеров и особенности процессов их образования рассмотрены в гл. II.

Глава I

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Свойства мономера и полимера

Промышленность пластмасс зародилась на рубеже XX века. Легко полимеризующийся стирол и его стеклообразный твердый полимер сразу же привлекли внимание. Основы химии и технологии производства полистирола заложили Остромысленский и Штаудингер. Последний предложил цепной механизм образования макромолекул полистирола.

Первый патент на получение полистирола (способом термической спонтанной полимеризации в массе) был взят в Германии в 1911 г. Там же в 1920 г. началось промышленное производство полимера. В 1936 г. уже производилось 6000 т/год.

За пределами Германии рост производства полистирола долгое время сдерживался высокой ценой на мономер. Стимулом к бурному развитию послужило создание в США во время второй мировой войны крупнотоннажного производства бутадиен-стирольного каучука, что, естественно, привело к снижению цен на стирол. После войны производство полистирола и сополимеров стирола, содержащих более 50% стирола по составу (в отличие от бутадиен-стирольного каучука, где стирола около 30%), развивалось самостоятельно. Разработка таких эффективных продуктов, как пенополистирол, ударопрочные полимеры стирола, АБС-пластики, позволила полистирольным пластикам в целом занять третье место в мировом производстве пластмасс после полиэтилена и поливинилхлорида.

В СССР производство полистирола развернулось в послевоенные годы. Как и в других странах, основу производства составляют процессы свободнорадикальной полимеризации в блоке (массе), суспензии и эмульсии. В настоящее время производятся практически все основные типы сополимеров стирола, включая сополимеры с α-метилстиролом, метилметакрилатом, ударопрочные сополимеры с каучуком, двойные и тройные сополимеры с акрилонитрилом (включая АБС-пластики) и др.

Основным методом производства стирола в технике до сих пор остается каталитическое дегидрирование этилбензола при высоких температурах. Этилбензол, в свою очередь, получают каталитическим жидкофазным алкилированием бензола этиленом на безводном $AlCl_3$ в мягких условиях. Выход полупродукта и мономера в обоих процессах близок к 90% от теории. Наибольшую сложность

вызывает очистка конечного продукта от этилбензола и побочных веществ (бензола, толуола и др.), которая производится многоступенчатой ректификацией смеси *.

В 1972 г. мировой объем производства стирола составил, включая социалистические страны, почти 5 млн. т. Крупнейшим производителем стирола являются США. В 1972 г. суммарная мощность всех установок синтеза в США составила свыше 2 млн. т. Оптимальными в экономическом отношении в настоящее время считаются крупные установки мощностью 90—227 тыс. т/год. Однако число таких установок даже в США пока невелико. Себестоимость 1 т стирола (в ценах 1970 г.) составляла около 110 долларов при себестоимости 1 т этилена около 66 и 1 т бензола около 75 долларов.

В Японии за период с 1969 по 1972 г. производство стирола выросло в 2 раза и достигло 880 тыс. т/год. Известно, что восемь японских фирм — основных производителей мономера — используют пять лицензий американских и международных корпораций.

Производство стирола интенсивно развивается и в других капиталистических странах. Несмотря на это, в последнее время на мировом рынке ощущается острый дефицит этого мономера.

Бóльшая часть стирола (более 60%) расходуется на производство собственно полистирола. Около 12% стирола идет на получение бутадиен-стирольного каучука. На этот каучук в настоящее время приходится примерно 2/3 мирового производства синтетического каучука. В будущем стереорегулярные полибутадиен и полиизопрен возможно будут конкурентоспособны.

Исследования, проводящиеся крупнейшими фирмами-производителями стирола, позволяют постепенно совершенствовать технологию его производства. Применяются три типа реакторов дегидрирования — адиабатические с неподвижным слоем катализатора, трубчатые изотермические и секционные. Фирма «Monsanto» недавно сообщила о снижении себестоимости производства стирола на 16% за счет усовершенствования стадии дегидрирования (снижения расхода пара благодаря изменению конструкции реактора и оптимизации режима).

Поиски новых путей синтеза стирола, по-видимому, не являются совершенно безнадежными. Так, опубликовано сообщение о пуске в Испании [1] установки производства стирола мощностью 79,4 тыс. т/год, работающей по следующей схеме: этилбензол в мягких условиях окисляется в гидроперекись этилбензола, которая затем взаимодействует с пропиленом в присутствии нафтената молибдена, образуя метилфенилкарбинол и окись пропилена. Метилфенилкарбинол выделяют и дегидратируют в стирол. Таким образом, установка производит стирол и окись пропилена (50% от выпуска стирола).

Хотя запатентовано много других способов получения стирола, включая прямой пиролиз нефти, проблема выделения продукта из

* Обзоры о современном положении в области мирового производства стирола приведены в работах [1—4].

смеси компонентов с близкой температурой кипения до сих пор остается неодолимым препятствием для промышленного внедрения.

Правда, и в этом направлении возможны принципиально новые решения. Например, японская фирма «Toray» сообщила о разработке высокоэффективного процесса экстрактивной ректификации стирола из фракций, образующихся при пиролизе бензина в этилен и содержащих обычно до 30—35% стирола, около 52% ксилола и его изомеров, а также этилбензол и другие компоненты. Конкретные детали процесса неизвестны, но авторы утверждают, что при производстве мощностью 20 тыс. т/год себестоимость стирола, получаемого в этом процессе, будет на 30—40% ниже обычной [4].

Товарный стирол обычно содержит 99,6—99,7% основного продукта и в большинстве случаев используется для проведения полимеризации без какой-либо предварительной очистки. В лабораторных условиях, когда к воспроизводимости результатов предъявляют высокие требования, стирол очищают вакуум-перегонкой. Стирол весьма плохо растворяет воду (табл. I.1), так что специальной очистки от нее при радикальной полимеризации обычно не требуется. Для проведения ионной полимеризации стирол осушают, используя слабощелочные осушающие реагенты — окись кальция, силикагель, сернокислый или хлористый кальций.

Таблица I.1. **Растворимость воды в стироле и стирола в воде**

Температура, °С	Растворимость воды, вес. %	Растворимость стирола, вес. %
25	0,07	0,031
40	0,10	0,040
60	0,14	0,051
80	0,18	0,062

Примечание. Растворимость воды в α-метилстироле при 25° С составляет 0,01%; в метилметакрилате — 1,50%; в акрилонитриле — 8,5%.

Ярко выраженная склонность стирола к спонтанной (термической) полимеризации, протекающей по радикальному механизму, часто заставляет применять при его хранении ингибиторы типа гидрохинона (или *n-трет*-бутилпирокатехина). Ингибиторы препятствуют также окислению стирола на воздухе и накоплению в нем перекисей, однако они эффективны при температурах ниже 100 °С.

Стирол инертен по отношению к большинству обычно употребляемых в технике конструкционных материалов. Исключение составляет медь и ее сплавы, поскольку она легко растворяется в стироле и окрашивает его.

Стирол часто содержит следы растворенного полимера. Качественное определение последнего делают путем его осаждения большим избытком сухого метилового спирта (1—2 мл испытуемого стирола

плюс 10 мл метанола и энергичное встряхивание). Образовавшаяся муть указывает на присутствие полимера. Количественно содержание полимера (но не свыше 0,5%) удобнее всего определять нефелометрически.

Основной примесью в стироле обычно бывает этилбензол, который накапливается в дистилляте при ректификации и циркуляции мономера. При высоком содержании стирола удобнее всего анализировать содержание этилбензола рефрактометрически, при этом

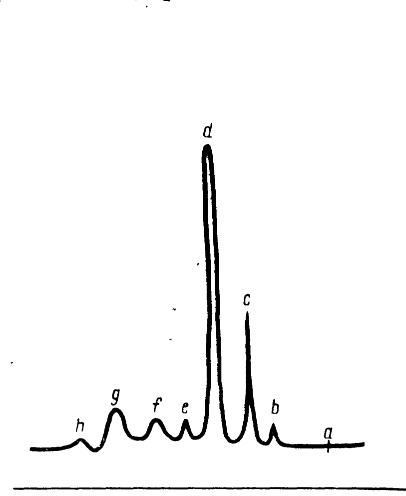


Рис. I.1. Газохроматограмма этилбензола. Хроматограф Перкин — Элмер F20, пламенно-ионизационный детектор, 160 °С, носитель 70 мл/мин:

a — начало отсчета; *b* — бензол; *c* — толуол; *d* — этилбензол (99,61%); *e* — кумол; *f* — этилтолуол; *g* — изобутилбензол; *h* — *м*-диэтилбензол.

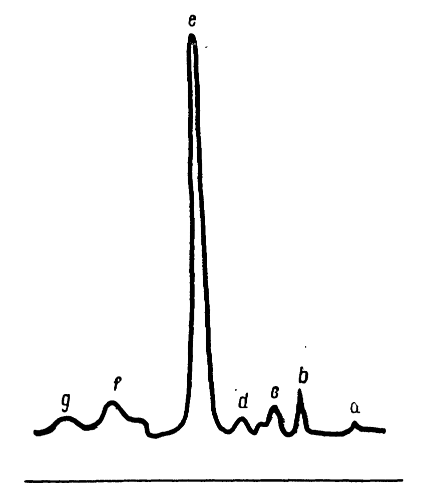


Рис. I.2. Газохроматограмма стирола, 130 °С, носитель 67 мл/мин:

a — начало отсчета; *b* — этилбензол; *c* — кумол; *d* — этилтолуол; *e* — стирол (99,76%); *f* — α-метилстирол; *g* — винилтолуол.

коэффициент преломления меняется линейно в зависимости от весового состава смеси:

	n_D^{25}
Чистый стирол	1,5440
99,5% стирола	1,5436
99,0 стирола	1,5433
Чистый этилбензол	1,4932

Химическое определение стирола производят путем присоединения уксуснокислой ртути к мономеру с последующим оттитровыванием ртути в продукте присоединения раствором роданистого аммония.

В настоящее время этот анализ практически полностью вытеснен хроматографическим и спектральными методами. Хроматограммы стирола и этилбензола приведены на рис. I.1 и I.2. Ультрафиолетовые, инфракрасные спектры, спектры ЯМР и комбинационного рассеяния мономера изучены довольно подробно [5—8]. Метод УФ-спектроскопии особенно эффективен при определении примеси дивинилбензола.

Стирол горюч и взрывоопасен. Пределы взрывоопасности в смеси с воздухом при комнатной температуре 1,1—6,1 объемн. %. Допустимая концентрация паров в воздухе не выше 0,5 мг/м³. Систематическое вдыхание паров стирола в концентрации выше допустимой приводит к хроническому заболеванию печени.

Важнейшие физические свойства стирола и α-метилстирола приведены ниже:

	Стирол	α-Метилстирол
Структурная формула	$C_6H_5-CH=CH_2$	$C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$
Молекулярный вес	104,14	119,14
Т. кип. при 760 мм рт. ст., °С	145,2	165,38
Градиент кипения (dt/dp), °С/мм рт. ст.	0,049	0,052
Т. замерзания при 760 мм рт. ст., °С	—30,628	—
Плотность при 20 °С, г/см³	0,90600	0,88 (25 °С)
Дипольный момент, Кл·м	$0,37 \cdot 10^{-30}$	—
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж/(кг·К)	1,735	2,04
Вязкость при 20 °С, Па·с	0,078	0,080
Поверхностное натяжение, Н/м	0,0322 (20 °С)	0,0317 (25 °С)
Теплота испарения при 20 °С, кДж/моль	44,6	40,4
Термический коэффициент объемного расширения при 25 °С, 1/°С	$9,719 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$
Критическая температура, °С	373	386
Критическое давление, МПа	3,93	4,84
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,54682	1,5386

Зависимость температуры кипения стирола от давления по данным работы [9]:

T, кип., °С	32,40	45,60	53,86	60,05	65,45	69,68	76,60	82,19
P, мм рт. ст	10	20	30	40	50	60	70	80

Зависимость ряда физических свойств стирола от температуры дается эмпирическими уравнениями:

для давления паров (P — в мм рт. ст., T — в °С)

$$\lg P = 7{,}2788 - \frac{1649{,}6}{T + 230}$$

для плотности

$$D_T = 0{,}9240 - 0{,}000918T$$

для поверхностного натяжения (30—90 °С) [10]

$$\sigma_T = 34{,}16 - 0{,}10735T - 0{,}0002466T^2$$

Числовые значения плотности, вязкости, теплоемкости, теплоты испарения, часто используемые в расчетах, заимствованы нами из публикации «Dow Chemical Co.» и приведены в табл. I.2.

Таблица I.2. **Зависимость некоторых свойств стирола от температуры**

Температура, °С	Плотность, Мг/м³	Вязкость, Па·с	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	Давление, мм рт. ст.	Теплота испарения, кДж/моль
0	0,9238	9,76	1,634	1,3	44,6
10	0,9150	8,77	1,660	2,6	44,2
20	0,9063	7,81	1,686	4,9	43,8
25	0,9019	7,30	1,700	6,6	43,6
30	0,8975	6,94	1,719	8,8	43,3
40	0,8887	6,21	1,748	15,2	42,9
50	0,8800	5,52	1,781	25,0	42,5
60	0,8712	4,90	1,809	39,8	42,0
70	0,8624	4,38	1,843	61,0	41,6
80	0,8537	3,92	1,884	92,0	41,2
90	0,8449	3,48	1,927	134	40,7
100	0,8361	3,12	1,980	192	40,2
110	0,8274	2,78	2,042	270	39,7
120	0,8186	2,48	2,110	371	39,3
130	0,8098	2,21	2,165	500	38,7
140	0,8011	1,96	2,240	665	38,2
150	0,7925	1,75	2,320	880	37,6

Распространенные в технике три основных процесса полимеризации стирола приводят к получению продукта разного внешнего вида. При блочной полимеризации процесс ведут путем постепенного нагревания жидкого мономера. Температурный режим подбирают таким образом, чтобы полимеризующаяся масса все время находилась в вязкотекучем состоянии. Это означает, что в конце процесса, когда конверсия мономера достигает значения, близкого к предельному, температура расплавленного полистирола должна быть порядка 200—230 °С. Массу продавливают через фильеры путем экструзии и в горячем или холодном состоянии разрезают на гранулы. Путем повторной экструзии блочный полистирол окрашивают и используют для дальнейшей переработки в изделия.

Продукты, получающиеся в результате суспензионной и эмульсионной полимеризации, представляют собой шарообразные частицы, различающиеся размером. Суспензионный полистирол крупнее — средний размер частиц — 4 × 5 мм. Эмульсионный продукт — «бисер» — имеет средний размер частиц 1—10 мкм.

Основные физические свойства полистирола

Плотность при 20 °С, мг/м³	1,04—1,065 (аморфного) 1,12 (кристаллического)
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж/(кг·К)	1,258 (20 °С) 1,84 (100 °С)
Термический коэффициент объемного расширения, 1/°С	(1,7—2,1)·10⁻⁴ при $T<T_g$ (5,1—6,0)·10⁻⁴ при $T>T_g$
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,1165 (50 °С) 0,1276 (100 °С)
ΔH сгорания, кДж/моль	—434·10³
ΔH растворения, кДж/моль	—3,59
ΔH плавления кристаллов, кДж/моль	8,373
Вязкость расплава, Па·с при 217 °С	$\lg \eta_T = (3{,}4 \lg \overline{M} - K)\cdot 0{,}1$ При $\overline{M}>38\,000$ $K=13{,}40$
$d\rho/dt$ Мг/(м³·К)	$-2{,}65\cdot 10^{-4}$ $T<T_g$ $-6{,}05\cdot 10^{-4}$ $T>T_g$
dc_p/dt кДж/(кг·К)	$40{,}4\cdot 10^{-4}$
Коэффициент преломления n_D (в блоке)	1,59—1,60
Коэффициент Пуассона	0,325
Диэлектрическая проницаемость	2,49—2,55

Растворимость

Мономерный стирол смешивается во всех отношениях с низшими спиртами, ацетоном, эфиром, сероуглеродом, алифатическими, алициклическими, ароматическими и хлорированными углеводородами. Он ограниченно растворим в многоатомных спиртах. Стирол является хорошим растворителем для своего полимера и многих других полимеров (что типично для ароматического соединения).

Полистирол хорошо растворим в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах, сероуглероде, пиридине. Нерастворим в низших спиртах, алифатических и циклоалифатических углеводородах, эфирах, фенолах.

Химические свойства

Химические свойства стирола обусловлены высокой реакционной способностью боковой винильной группы. Фенильное ядро затрагивается, по-видимому, в процессе термической полимеризации на стадии инициирования. При окислении стирола на воздухе происходит образование полимера, формальдегида и бензальдегида.

Полистирол относится к группе весьма инертных пластмасс. Он стоек к действию щелочей и галогеноводородных кислот. Нестоек к действию концентрированной азотной кислоты и ледяной уксусной кислоты.

Термическая деструкция полистирола с заметной скоростью протекает при температурах выше 200 °С. Основным продуктом разложения является мономерный стирол. Полистирол горюч. Для того чтобы понизить опасность возгорания, в него добавляют фосфорсодержащие соединения. Широкое использование полистирола в быту, строительстве, пищевой индустрии диктует необходимость максимального снижения содержания в нем остаточного мономера. По действующим нормам пищевой полистирол должен содержать менее 0,3% мономера.

Характеристика полимера. Молекулярный вес. МВР

При кинетических исследованиях процесса полимеризации стирола обычно применяют гравиметрический, дилатометрический или калориметрический методы. Гравиметрический метод осуществляют путем проведения полимеризации в запаянных ампулах. Для прекращения процесса ампулу вскрывают и разбавляют содержимое раствором ингибитора или резко охлаждают. Полимер выделяют осадителем (обычно метанолом), промывают и высушивают под вакуумом. Эта методика позволяет анализировать изменение среднего молекулярного веса и МВР продукта по ходу процесса.

Дилатометрия удобна в том случае, когда полимеризацию проводят при не слишком высоких температурах и конверсии менее 10%. Факторы контракции стирола при 1%-ной конверсии приведены ниже [11]:

T, °С	10	20	30	50	60	70
Контракция	0,1327	0,1405	0,1470	0,1630	0,1704	0,1778

Предложено несколько конструкций дилатометров для определения кинетических кривых полимеризации при больших значениях конверсии (например, ртутный дилатометр [12]). Однако для исследования кинетики не очень быстрых процессов полимеризации все чаще начинают применять дифференциальные высокочувствительные калориметры, позволяющие исследовать процесс в широком диапазоне температур и конверсий.

Наиболее быстрым и в то же время простым методом определения среднего молекулярного веса полимеров является вискозиметрия.

Общеупотребительной величиной является характеристическая вязкость (предельное число вязкости)

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{уд}}{c} \tag{I.1}$$

Значение $[\eta]$ зависит от выбора системы полимер — растворитель и от температуры измерения. Значение $[\eta]$ можно получить, графически экстраполируя к нулевому разбавлению значения $\lg (\eta_{отн}/c)$ от C, носящей название логарифмической вязкости.

Приведенная вязкость связана с концентрацией уравнением

$$\eta_{уд}/c = A_0 + A_1 c + A_2 c^2 + \ldots \tag{I.2}$$

где A_1, A_2 — первый и второй вириальные коэффициенты.

Аналитически связь приведенной вязкости с характеристической дается уравнением Хаггинса

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \tag{I.3}$$

где k' — константа Хаггинса.

В теории полимерных растворов рассматривается связь характеристической вязкости с параметрами молекулярной структуры полимера.

Характеристическая вязкость связана со средневязкостным молекулярным весом эмпирическим соотношением Марка — Хувинка:

$$[\eta] = K\overline{M}_{\eta}^{\alpha} \tag{I.4}$$

где K и α — константы для данной системы полимер — растворитель при данной температуре.

Весьма распространенной ошибкой является использование уравнения (I.4) для расчета среднечислового и средневесового молекулярных весов, а также для сравнения образцов с различным МВР, хотя этому вопросу уделено много внимания в специальной литературе [13—15]. Подробно возможные ошибки при некорректном использовании уравнения (I.4) рассмотрены в работе [14]. Здесь мы только отметим, что при одинаковом значении $[\eta]$ образцы полистирола могут иметь весьма разнообразные МВР, различные значения среднестатистических молекулярных весов и соответственно различающиеся реологические и механические свойства.

Для узких фракций полимеров значения всех средних молекулярных весов должны совпадать. Этим обычно пользуются, измеряя молекулярный вес при фракционировании вискозиметрически. Зависимость $\lg [\eta]$ от M в этом случае должна выражаться прямой линией. Нелинейность указывает либо на недостаточно четкое разделение при фракционировании, либо на разветвленность полимера, изменяющуюся с молекулярным весом.

Если константы в уравнении Марка — Хувинка найдены путем измерения характеристической вязкости узких фракций, то для нефракционированного образца справедливо уравнение

$$\overline{M}_{\eta} = \left[\sum w_i M_i^{\alpha}\right]^{1/\alpha} \tag{I.5}$$

где w_i — весовая доля фракции с молекулярным весом M_i.

При $\alpha = 1$ средневязкостный молекулярный вес совпадает со средневесовым. Для линейных полимеров в зависимости от термодинамических свойств растворителя показатель степени α колеблется от 0,5 до 1,0. Это означает, что значения $\overline{M}_{\eta}$ лежат между значениями средневесового и среднечислового молекулярных весов, ближе к первому.

Определение вязкости растворов полимеров обычно проводят на стеклянных капиллярных вискозиметрах типа Оствальда (модифицированному по Кэннону — Фенске [16]) или Уббелоде [7]. Последняя конструкция удобна тем, что позволяет производить последовательное разбавление раствора непосредственно в вискозиметре, облегчая тем самым процедуру нахождения характеристической вязкости.

Для определения вязкости растворов полистирола в качестве растворителя чаще всего применяют толуол и бензол при 20, 25 и 30 °С. Реже используют тетрагидрофуран, бутанон, циклогексан. Наименьшее абсолютное значение вязкости получают в θ-растворителе — циклогексане при 35 °С.

Наиболее типичные константы уравнения Марка — Хувинка для узких фракций полистирола приведены в табл. I.3. [18].

Таблица I.3. **Значения K и α для различных систем**

Растворитель	Температура, °С	K	α
Бензол	20	$3{,}48 \cdot 10^{-3}$	0,72
	30	$4{,}33 \cdot 10^{-3}$	0,80
Толуол	25	$17{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,69
	30	$11{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,725
Циклогексан	35 (θ-точка)	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,50

Примечание. Значения констант зависят также от метода измерения абсолютного молекулярного веса. В приведенной таблице использованы данные осмометрии.

Сравнительные измерения одних и тех же образцов полистирола с широким МВР ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 3{,}0$), проведенные несколько лет назад по инициативе Отдела макромолекулярной химии IUPAC в различных лабораториях, показали, что средняя ошибка определения характеристической вязкости полистирола (т. е. после экстраполяции) составляет $\pm 2\%$.

Расчет константы Хаггинса по данным измерения приведенной вязкости дает меньшее совпадение. Для толуола при 25 °С среднее значение $K' = 0{,}32$; для бензола при той же температуре оно равно 0,33, для бутанона — 0,40.

Для прямого определения среднечислового и средневесового молекулярных весов наиболее употребительной является техника мембранной осмометрии и светорассеяния. Методики измерения описаны в работах [16, 17]. Для полистирола методика измерения разработана весьма подробно, так что можно ожидать абсолютной точности в пределах ошибки $\pm 10\%$. Все же в упомянутых выше исследованиях IUPAC [219] разброс значений $\overline{M}_w$, найденных в различных лабораториях, оказался значительно больше ($\pm 30\%$).

Большинство измерений $\overline{M}_n$ в настоящее время проводят на автоматических мембранных осмометрах типа «Knauer», «Mechrolab» и др. Испытания, проведенные IUPAC, показали, что из-за неправильного подбора мембран возможны весьма большие отклонения в значениях $\overline{M}_n$ одного и того же образца полистирола. Так, измерения контрольного образца в 32 лабораториях при среднем значении $\overline{M}_n = 79\,200$ дали отклонения в пределах 41 700—108 000. Наиболее достоверное значение $\overline{M}_n$ (по кинетическим данным) было равно 70 000.

Существует обширная литература по определению МВР полистирола. Благодаря простой линейной структуре и удачным термодинамическим свойствам полистирол стал основным калибровочным материалом для различных методов определения МВР. В настоящее

время используют в основном три метода: модифицированный метод фракционирования на колонке (метод Бейкера — Уильямса), скоростную седиментацию в ультрацентрифуге и метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Подробный анализ этих методов приведен в монографии [20].

В нескольких работах [19, 21, 23], опубликованных в последние годы, были сделаны попытки сравнить точность различных методов анализа МВР, что особенно важно для кинетических расчетов при моделировании процессов полимеризации [22].

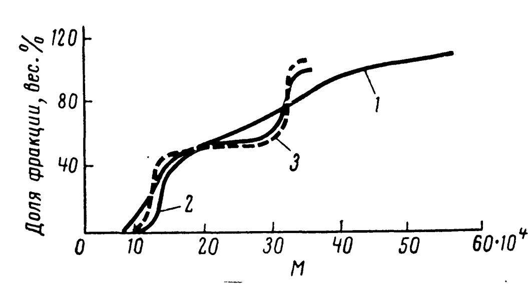


Рис. I.3. Кривая МВР образца полистирола с $\overline{M}_w$: $\overline{M}_n = 1{,}27$, полученного смешением двух монодисперсных фракций:

1 — гель-хроматограф; *2* — ультрацентрифуга; *3* — осадительная хроматография.

В работе [23] сравнивали методы скоростной седиментации в ультрацентрифуге, ГПХ (использовали стандартный прибор и методику фирмы «Waters») и два варианта хроматографического фракционирования: с градиентом температур по колонке и элюирование без градиента температур. Объектом исследования были образцы поли-α-метилстирола, полученные методом анионной полимеризации. Их предварительно фракционировали и анализировали узкие фракции и смеси двух фракций. Расчетные значения $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ составляли 1,04 и 1,27. Все использованные методы дали хорошее совпадение при анализе смеси с параметром распределения 1,27 (рис. I.3), полученной смешением двух фракций с молекулярными весами $140 \cdot 10^3$ и $342 \cdot 10^3$. Эту смесь параметром полидисперсности 1,04 удалось разрешить только на ультрацентрифуге, где отчетливо проявилась бимодальность образца.

Если при анализе образцов полистирола с узким распределением наблюдается достаточно хорошее совпадение различных методов анализа МВР, то картина ухудшается при переходе к широкодисперсным образцам.

В работе [19] проведено сравнительное исследование результатов измерения $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_n$ прямыми методами и ГПХ, считающейся наиболее быстро действующим и перспективным методом анализа МВР. Исследовали образцы полистирола с $\overline{M}_w$ в интервале $(30—250) \cdot 10^3$ и $\overline{M}_n$ в интервале $(18—36) \cdot 10^3$ с параметрами полидисперсности от 1,04 до 2,50. Авторы нашли, что во всех случаях средние молекулярные веса, рассчитанные по данным ГПХ, систематически отклонялись — $\overline{M}_w$ в большую и $\overline{M}_n$ в меньшую сторону, что приводило к уширению МВР. Показано [24], что при расчете средних $\overline{M}$ из данных ГПХ можно добиться лучшего совпадения, если ввести

коррекцию, причем величина поправки возрастает с увеличением среднего молекулярного веса.

В работе [11] значения молекулярного веса полистирола и параметр полидисперсности варьировали в еще более широких интервалах ($\overline{M}_n$ от $23 \cdot 10^4$ до $490 \cdot 10^4$, $\overline{M}_w$ от $30 \cdot 10^4$ до $600 \cdot 10^4$ и $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ от 1,02 до 5).

Авторы особое внимание уделили методу скоростной седиментации, в частности влиянию угловой скорости, определению времени центрифугирования, учету давления. С повышением $\overline{M}$ и сужением распределения точность результатов, получаемых с помощью ультрацентрифуги, повышается. Наоборот, для образцов с широким МВР ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 2$), содержащих относительно низкомолекулярную фракцию, предпочтительно использовать ГПХ. Систематических отклонений в результатах, полученных различными методами, обнаружить не удалось.

Сравнительный анализ измерений МВР показал [21], что для контрольного образца полистирола наилучшее среднее значение $\overline{M}_n$ при независимых определениях в различных лабораториях было получено из данных ГПХ. При наиболее достоверном значении $\overline{M}_n$ 70 000 среднее из 15 определений методом ГПХ равно 67 250 (но при большом разбросе отдельных значений: от 40 000 до 98 000). Осмометрия, как упоминалось выше, дала среднее значение 79 200.

Считается, что с помощью ГПХ можно получить более достоверное значение $\overline{M}_w$. Действительно, совпадение среднего значения (246 000) с данными светорассеяния (235 000) оказалось удовлетворительным при меньшем разбросе отдельных результатов (208 000—289 000). Среднее значение $\overline{M}_w$ из данных скоростной седиментации оказалось равным 217 000 при наименьшем разбросе данных отдельных лабораторий (173 000—247 000). Наиболее достоверное значение $\overline{M}_w = 230\,000 \pm 10\%$.

Согласно расчетам параметр полидисперсности контрольного образца должен быть равен 3,3. Наиболее близкие данные были получены методом хроматографического фракционирования: 3,06 при разбросе значений 3,5—4,30. Методом ГПХ получено (как и ожидалось) некоторое завышение: 3,89 при разбросе средних значений 3,15—4,30. Из данных прямого определения средних молекулярных весов найдено среднее значение параметра полидисперсности 3,22 при наибольшем разбросе отдельных результатов 2,20—4,88.

Расчет полидисперсности из данных ультрацентрифугирования приводит к чрезмерному сужению распределения из-за завышения $\overline{M}_n$.

Таким образом, для получения возможно более точных значений $\overline{M}$ и МВР образца необходимо, во-первых, использовать по крайней мере два независимых метода, во-вторых, крайне важно знать примерный вид функции распределения для подбора оптимального режима измерения. Последнее требование обусловлено тем, что ни

в одном современном методе анализа МВР не существует универсального режима измерения, рассчитанного на образцы с любым диапазоном молекулярных весов. В этих условиях анализ неизвестного образца превращается в трудоемкое исследование зависимости параметров МВР от условий измерения. Для иллюстрации этого положения достаточно привести результаты двух последовательных измерений МВР упомянутого выше образца полистирола [21]. В первом случае использовали стандартную процедуру измерения на ГПХ и получили значения $\overline{M}_w = 250\,000$, $\overline{M}_n = 98\,000$ и $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2{,}55$. Во втором случае, зная примерный состав образца и наличие в нем низкомолекулярной части, авторы изменили методику измерения, удлинив сорбционные колонки до 8 м (против 6 м), и получили $\overline{M}_w = 255\,000$, $M_n = 74\,000$ и отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3{,}55$, что очень близко к расчетным значениям.

Термодинамические характеристики мономера и полимера

Термодинамика полимеризации стирола

Возможность образования высокомолекулярного полимера из мономера определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Хотя полистирол был впервые синтезирован приблизительно за 100 лет до того, как была развита термодинамическая теория полимеризации, представляется интересным обсудить некоторые аспекты этой проблемы именно на примере стирола.

Полагая, что в большинстве случаев полимеризация протекает при постоянном давлении, используем уравнение изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) системы (ΔG) для описания процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \tag{I.6}$$

где ΔH — изменение энтальпии системы; T — абсолютная температура; ΔS — изменение энтропии системы.

Полимеризация становится термодинамически возможной, когда термодинамический потенциал системы уменьшается ($\Delta G < 0$). Это еще не означает, что в данных конкретных условиях процесс будет протекать с ощутимой скоростью или приведет к образованию продукта с высоким молекулярным весом. И то и другое определяется кинетическими факторами [15].

При полимеризации стирола, как и других соединений винилового ряда, происходит разрыв двойной углерод-углеродной связи в молекуле мономера и образование двух ординарных связей в молекуле полимера. Следовательно, тепловой эффект реакции в расчете на моль прореагировавшего мономера будет равен разности энергий этих связей:

$$Q = 2E_{\text{орд}} - E_{\text{дв}}$$

где E — энергия диссоциации связи.

Энергию разрыва ординарной связи С—С в линейном полимере можно принять равной энергии разрыва этой связи в молекуле этана (348 кДж/моль). Энергия разрыва двойной связи в молекуле этилена составляет 607 кДж/моль. Следовательно, можно полагать, что при полимеризации винилового мономера тепловой эффект реакции должен быть близок к 94,2 кДж/моль.

Более строгое вычисление энтальпии полимеризации требует знания теплот атомизации и теплот образования мономера и полимера. Разработано несколько полуэмпирических методов расчета энергий связи, позволяющих с большей точностью рассчитать

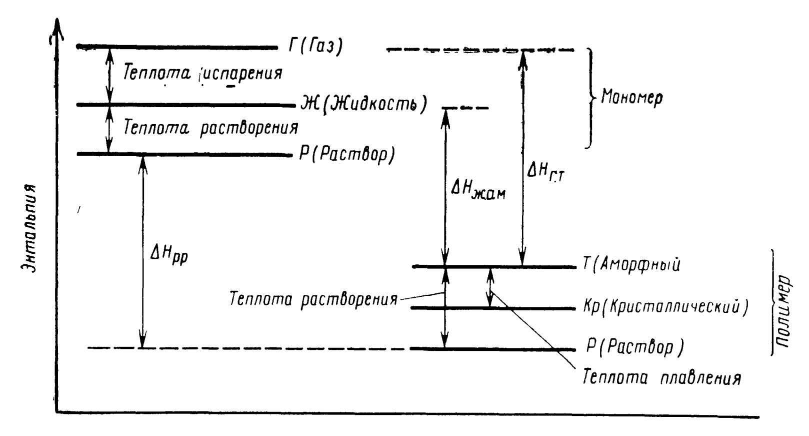


Рис. I.4. Схема для расчета теплового эффекта полимеризации.

теплоты образования новых соединений. Наибольшее распространение получил метод Кокса [25]. По этому методу энергии связей определяются, исходя из энергий связей некоторых простейших соединений, для которых хорошо известны экспериментальные значения теплот образования. Проведенный расчет позволяет оценить теплоту полимеризации газообразного мономера в стандартных условиях в гипотетический газообразный полимер $\Delta H^0_{гг}$.

Для реакции этилен — полиэтилен — $\Delta H^0_{гг} = 93{,}5$ кДж/моль, для реакции стирол — полистирол — $\Delta H^0_{гг} = 85{,}4$ кДж/моль. При сравнении с экспериментальными значениями теплоты полимеризации следует учесть вклад в суммарную величину эффектов, связанных с фазовым состоянием мономера и полимера. Схематически вклад различных эффектов в энтальпию полимеризации показан на рис. I.4.

Обычно считают, что теплота испарения полимера должна быть приблизительно равна теплоте испарения мономерного звена. Если это так, то гипотетическую величину $\Delta H^0_{гг}$ следует сравнить с экспериментальной величиной $\Delta H^0_{жт}$. Для реакции образования полиэтилена $-\Delta H^0_{жт} = 94{,}5$ кДж/моль, что хорошо совпадает с расчетом.

Для реакции образования аморфного полистирола $-\Delta H^0_{жт} = 69{,}6$ кДж/моль. Расхождение составляет около 16,7 кДж/моль.

Анализ применимости энергетических схем расчета теплот полимеризации (см., например, [26]), позволяет сделать вывод о том, что удовлетворительные данные получаются только при расчете незамещенных и I-метилзамещенных углеводородных мономеров. При расчете соединений с фенильными кольцами необходимо внести поправку на сопряжение и стерические эффекты, что приводит только к полуколичественной оценке значения ΔH.

Сопряжение π-электрона двойной связи с π-электронами фенильного кольца приводит к увеличению прочности связи примерно на 8,36 кДж/моль. Соответственно тепловой эффект полимеризации должен понизиться на эту же величину. Другой фактор — стерические затруднения в полимерной цепи из-за отталкивания объемных боковых заместителей и препятствия для свободного вращения звеньев вокруг полимерной цепи. Это приводит к снижению прочности связи С—С в полимере и тем самым к дополнительному уменьшению теплоты полимеризации.

Анализ теплот полимеризации виниловых мономеров [15] приводит к выводу, что один алифатический заместитель независимо от его размеров понижает значение теплового эффекта приблизительно на 8,36 кДж/моль. Таким образом, различия в значениях $\Delta H_{жт}$ полиэтилена и полистирола объясняются вполне удовлетворительно.

Экспериментально теплота полимеризации стирола определялась неоднократно. Принимается, что наиболее точное значение $-\Delta H_{жт} = 69{,}5$ кДж/моль при 25 °С [27]. Теплота растворения полистирола в мономере составляет 3,6 кДж/моль при 25 °С, следовательно, $-\Delta H_{жр} = 73{,}2$ кДж/моль. Дейнтон с сотр. [28] экспериментально нашли при 26,9 °С значение $-\Delta H_{жр} = 72{,}8$ кДж/моль.

Влияние молекулярной конфигурации и кристалличности на термодинамические свойства полистирола было рассмотрено в ряде работ. Известные расхождения между отдельными результатами

Таблица I.4. **Коэффициенты в уравнении $c_p = A + BT$**

Образец	A, кДж/(кг·К)	B, кДж/(кг·К)	Т, °С
	При $T < T_g$		
Атактический полистирол	10,855	$4{,}280 \cdot 10^{-3}$	От —50 до 65
Аморфный изотактический полистирол	10,863	$4{,}272 \cdot 10^{-3}$	От —50 до 60
Полукристаллический изотактический полистирол	11,093	$4{,}368 \cdot 10^{-3}$	От —40 до 70
	При $T_g < T < T_{пл}$		
Атактический полистирол	15,486	$2{,}537 \cdot 10^{-3}$	105—275
Полукристаллический изотактический полистирол	11,582	$4{,}848 \cdot 10^{-3}$	120—175
	При $T > T_{пл}$		
Полукристаллический изотактический полистирол	1,465	$2{,}697 \cdot 10^{-3}$	245—280

обусловлены, вероятно, различиями в предыстории образцов, подвергавшихся исследованию.

Наибольшего доверия заслуживают, по-видимому, одновременно опубликованные работы [29, 30], в которых тщательным образом охарактеризованы испытуемые образцы полистирола.

Теплоемкость полистиролов линейно изменяется с температурой $c_p = A + BT$, как и для всех других полимеров. Значения коэффициентов мало зависят от молекулярной структуры при температурах ниже точки стеклования (табл. I.4).

Удивительно, но и значения T_g для трех анализируемых образцов оказались близкими:

	T_g, °C
Атактический полистирол	93
Закаленный изотактический (аморфный) полистирол	84
Отожженный изотактический (кристаллический) полистирол	92

Интересно сравнить значения T_g полистирола и поли-α-метилстирола. Для атактической формы последнего $T_g = 170$ °C, а для изотактической на 53 °C ниже [31]. Аналогичная картина наблюдается при сравнении пар: атактический и изотактический поликрилат и полиметилметакрилат. Вероятно, асимметрическое замещение у α-углеродного атома в главной полимерной цепи значительно понижает ее гибкость и приводит к увеличению T_g. Стереорегулярность в этом случае позволяет повысить гибкость цепи.

Теплота плавления полностью кристаллического полистирола [32] 86,3 кДж/кг, т. пл. 237 °C. Если исключить способность изотактического полистирола кристаллизоваться, то термодинамические свойства его и атактического полимера весьма близки. Это совпадает и с измерением других физических свойств этих двух модификаций. Например, плотность твердых полимеров при 25 °C совпадает до 1%.

Стирол явился первым мономером, для которого на основании данных по теплоемкостям оказалось возможным рассчитать термодинамические функции и вычислить энтропию ($S_{298,16} - S_{0\ \text{К}}$), равную 240 кДж/(моль·К). Аналогичные вычисления для твердого атактического полимера дали значение 129 кДж/(моль·К) [33]. Откуда энтропия полимеризации $\Delta S_{\text{жт}} = -26{,}69$ Дж/(моль·К). Экспериментальные данные, приведенные в обзоре Дейнтона и Айвина [34], хорошо соответствуют расчетным: энтропия стирола 57,16, полистирола 32,23 и $-\Delta S_{\text{жт}}$ 24,93 Дж/(моль·К).

Изменение энтропии в результате образования полимера из мономера также должно зависеть от фазового состояния реагентов (исходных и конечных продуктов реакции), как и энтальпия. Для гипотетического перехода газ — газ при полимеризации этилена — $\Delta S = 34$ Дж/(моль·К), при полимеризации стирола — 35,5 Дж/(моль·К). При растворении твердого вещества энтропия возрастает, следовательно, $-\Delta S_{\text{жр}}$ должно быть меньше $-\Delta S_{\text{жт}}$.

Энтропия полностью кристаллического изотактического полистирола, вычисленная по зависимости $c_p = f(T)$, оказалась равной 30,7 Дж/(моль·К) при 25 °C, т. е. всего на 1,53 Дж/(моль·К) меньше, чем для атактического полимера.

Расчеты и экспериментальные данные показали, что в целом изменение энтропии при полимеризации виниловых мономеров относительно слабо зависит от их структуры. Так, для α-метилстирола $-\Delta S = 26{,}3$ Дж/(моль·К) при -20 °C (переход жидкость — твердый полимер).

Равновесие в системе стирол — полистирол

Используя уравнение (I.6), можно рассчитать, при каких температурах произойдет образование высокомолекулярного полимера. Для этого необходимо учесть влияние температуры на термодинамические характеристики системы. Правда, расчеты, приведенные в работе [15], позволяют сделать вывод, что, хотя c_p и является функцией температуры, но Δc_p изменяется слабо и ее температурным вкладом в значения ΔH_T и ΔS_T можно пренебречь.

При $\Delta G = 0$ в полимеризационной системе должно установиться динамическое равновесие, и соответствующая температура получила название предельной температуры полимеризации ($T_{\text{пр}}$). Из сказанного выше можно сделать вывод, что $T_{\text{пр}}$ (во всяком случае, для виниловых мономеров) должна прежде всего определяться значением ΔH и фазовыми состояниями компонентов системы.

Для перехода жидкий стирол — жидкий (конденсированный) полистирол предельная температура полимеризации равна примерно 427 °C. Это значительно выше обычных температур, при которых в технике ведут синтез и переработку полистирола. Если рассматривать систему газообразный стирол — жидкий полистирол, то из-за увеличения значения ΔS при переходе из газообразного состояния в жидкое $T_{\text{пр}}$ понижается до 250 °C. В приведенных расчетах учитываются только реакции полимеризации и деполимеризации. Выше предельной температуры для данной системы (данных фазовых состояний компонентов) равновесие нацело сдвинуто в сторону образования мономера. Однако в расчетах не учтены возможные побочные реакции, искажающие картину.

Приведенные цифры справедливы для системы, включающей неразбавленный стирол. Для раствора мономера уравнение (I.6) трансформируется в уравнения

$$T_{\text{р}} = \frac{\Delta\tilde{H}'}{\Delta\tilde{S}' + R\ln[\text{M}]} \qquad (\text{I.7})$$

$$\ln[\text{M}]_{\text{р}} = \frac{\Delta\tilde{H}'}{RT} - \frac{\Delta\tilde{S}'}{R} \qquad (\text{I.8})$$

где $T_{\text{р}}$ — равновесная температура полимеризации (предельная для данной концентрации мономера); $\Delta\tilde{H}'$ и $\Delta\tilde{S}'$ — соответственно парциальные мольные

энтальпия и энтропия раствора с концентрацией мономера 1 моль/л; R — газовая постоянная; $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера при данной температуре.

Для 1 M раствора стирола в бензоле равновесная температура полимеризации равна 367 °С. При 25 °С равновесная концентрация стирола будет меньше, чем 10^{-5} моль/л, а при 110 °С она составит $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Специальные измерения равновесной полимеризации стирола в разбавленных растворах были проведены в работе [35]. Для этого был выбран анионный механизм полимеризации, поскольку, с одной стороны, механизм процесса не должен влиять на термодинамику системы, а с другой стороны, данный метод оказался наиболее удобным для измерения концентраций при 100—150 °С. При этих температурах равновесная концентрация стирола в системе может быть зарегистрирована УФ-спектрометром.

Подбор растворителей проводился таким образом, чтобы по возможности свести к минимуму влияние побочных эффектов при повышенной температуре. В данном случае следовало опасаться возможной изомеризации полимерного аниона. Предварительно было установлено, что в растворах бензола и циклогексана изомеризация протекает с наименьшей скоростью.

Полученные экспериментальным путем значения равновесной концентрации как функции температуры позволили с учетом теплот растворения мономера и полимера, измеренных независимо, рассчитать значения $\Delta H_{жт}$, $\Delta S_{жт}$, ΔH_{pp} и ΔS_{pp} для средней температуры 400 К и сравнить их с известными значениями:

$$\Delta H_{жт} = 72{,}8 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{жт} = -24{,}8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$
$$\Delta H_{pp} \text{ (бензол)} = 71{,}9 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{pp} = -28{,}7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$
$$\Delta H_{pp} \text{ (циклогексан)} = -74{,}9 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{pp} = -29{,}7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Совпадение с данными новейших калориметрических измерений $\Delta H_{жт}$ (—79,6 для 400 К) и $\Delta S_{жт}$ вполне удовлетворительное. Теория о равновесном характере полимеризационных процессов развита сравнительно недавно. Первые публикации на эту тему появились в 1948 г. Первоначально объектами для экспериментальной проверки положений этой теории явились такие мономеры, как формальдегид, α-метилстирол, метилметакрилат. В этих системах равновесие устанавливается очень быстро и разложение полимера можно наблюдать уже при обычных температурах. Для большинства виниловых мономеров полимеризационно-деполимеризационное равновесие при обычных условиях не наблюдается и требуются специальные методы, чтобы его зарегистрировать.

Существует один аспект полимерной технологии, к которому не так просто применить представления о полимеризационном равновесии. Речь идет о переработке расплавов полимеров (термопластов). Как ни мала равновесная концентрация мономера над полистиролом в обычных условиях, при переработке расплава давление мономера над ним всегда будет ниже равновесного, и полимер должен разлагаться. Анализ показывает, что все термопластичные полимеры подвергаются переработке в термодинамически невыгодных условиях. Однако, за исключением полиформальдегида и ему подобных полимеров, большинство термопластов проявляет удивительную устойчивость даже при многократной переработке. Очевидно, разгадка этого феномена лежит в особенностях кинетического механизма разложения полимеров.

Полистирол при нагревании в бескислородных условиях разлагается (при 300—350 °С) практически полностью на мономер и олигомеры, т. е. деполимеризуется. Именно такой процесс является строго обратной реакцией по отношению к полимеризации. Если же распад происходит с образованием каких-либо других продуктов (например, при окислительной деструкции), то термодинамическую устойчивость системы следует рассчитывать для реакции образования соответствующих продуктов.

Если для системы стирол — полистирол термодинамические константы оказались «благоприятны» для получения высокомолекулярного полимера в обычных условиях, то введение метильного заместителя в молекулу стирола приводит к резкому изменению картины.

Вследствие низкой энтальпии полимеризации α-метилстирола, обусловленной сильным стерическим эффектом в полимерной цепи, резко понижается и предельная температура. По данным различных авторов, $T_{пр}$ (для полимеризации в блоке) равна 61 °С. Для $-\Delta H^0_{жр}$ в литературе приводятся значения от 29,10 до 35,60 кДж/моль [18]. Наиболее достоверное значение, по-видимому, 35,2. Для 1 M раствора равновесная температура полимеризации 6 °С.

При равновесной полимеризации предельно возможный выход полимера определяется соотношением

$$Q_{пред} = \frac{[M]_{нач} - [M]_p}{[M]_{нач}} \qquad (I.9)$$

α-Метилстирол оказался очень удобным объектом для изучения свойств равновесных полимеризационных систем. В частности, Тобольским [37] на основе результатов, полученных для этой системы, было выведено уравнение, связывающее равновесную концентрацию мономера со средней степенью полимеризации образующегося полимера:

$$[M]_p = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\overline{P}_n}{\overline{P}_n + 1} \qquad (I.10)$$

где K_p — константа равновесия.

Мы только вскользь упомянули о влиянии взаимодействия растворителя с мономером и полимером на термодинамические характеристики системы. Подробно эти вопросы, а также влияние комплексообразования рассмотрены в работе [15]. Поскольку стирол легко полимеризуется в обычных условиях, эти вопросы для его технологии неактуальны.

Попытки максимально интенсифицировать технологические процессы, протекающие по радикальному механизму, приводят к необходимости значительного повышения температур. Вот здесь проблема сдвига равновесия становится весьма важной. Поэтому ниже рассмотрено влияние давления на равновесную температуру полимеризации. Зависимость $T_{пр}$ от давления описывается уравнением Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dT_{пр}}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\Delta V}{\Delta H} T_{пр} \qquad (I.11)$$

Определяющим, таким образом, становится изменение объема системы. Экспериментально эта зависимость была впервые изучена на системе α-метилстирол — поли-α-метилстирол [36] при давлении до 648,0 МПа. При этом $T_{пр}$ возрастала до 170 °С. Из угла наклона прямой в координатах $\ln T_{пр} = f(P)$ определяли значение $\Delta V/\Delta H$, равное 0,41 мл/кДж. Отсюда при известном значении ΔV (равном —14,1 мл/моль — контракция при полимеризации α-метилстирола) $H_{жт}$ = 33,9 кДж/моль.

Для стирола контракция —19,8 мл/моль при 20 °С, $\Delta V/\Delta H$ = = 0,27 мл/кДж для системы жидкий стирол — раствор полимера в стироле. Это означает, что при увеличении давления на 100,0 МПа значение $T_{пр}$ возрастет на 7,4 °С.

Кинетика и механизм радикальной полимеризации стирола

С точки зрения механизма полимеризации стирол является одним из наиболее универсальных мономеров. Он легко полимеризуется под действием инициаторов различного типа, включая свободнорадикальные, анионные, катионные, координационно-ионные, а также под действием различного рода излучений. Остается добавить, что стирол легко полимеризуется спонтанно при нагревании по механизму так называемой термической полимеризации. В результате стирол очень часто используют как модельный мономер при исследовании различных инициирующих систем и физических и физико-химических методов воздействия на полимеризующуюся систему.

Согласно современным представлениям механизм конкретного процесса полимеризации определяется природой активного центра, который путем последовательного присоединения молекул мономера обусловливает зарождение и рост полимерной цепи. При этом после каждого элементарного акта присоединения молекулы мономера на конце полимерной цепи регенерируется новый активный центр.

Разделение ионной и радикальной полимеризации проводится достаточно четко. От ионного механизма отделяют координационный, протекающий под действием так называемого координационного комплекса, постоянно связанного с активным центром растущей полимерной цепи. Граница между ионной и координационной полимеризацией весьма расплывчата, и по мере развития наших представлений о механизмах этих процессов ее неоднократно приходилось передвигать. Это отразилось и в названии процесса: в литературе встречаются термины ионно-координационная и координационно-анионная полимеризация.

В разное время высказывались предположения о том, что для координационной полимеризации характерно образование стереорегулярной структуры полимерной цепи и что она протекает только под воздействием гетерогенных катализаторов.

Тезис о необходимости применения гетерогенного катализатора для получения регулярной структуры отпал, поскольку были открыты гомогенные координационные катализаторы. Кроме того, в теоретической работе [38] еще 15 лет назад было показано, что диаметр комплекса, ответственного за стереоспецифическое присоединение молекулы мономера к активному центру или за определенную конфигурацию предпоследнего мономерного звена, не может быть больше 40Å. Для реализации подобных условий наличие гетерофазы вовсе не обязательно.

В настоящее время принято разделять механизмы ионной и координационной полимеризации по характеру связи, существующей между растущим концом полимерной цепи и комплексом, постоянно участвующем в процессе наращивания макромолекулы. Если эта связь достаточно электровалентна, то комплекс называют противоионом, приписывают ему заряд, противоположный заряду активного конца цепи, и в целом механизм полимеризации называют ионным. Если указанная связь имеет преимущественно ковалентный характер, то процесс относят к координационному типу.

Различия механизмов полимеризационных процессов могут проявляться как в кинетических закономерностях протекания реакции, так и в структуре образующихся продуктов. Здесь следует упомянуть ставшую классической работу [40], в которой в качестве критерия для определения конкретного механизма полимеризации, вызванной новым катализатором, предлагалось использовать реакцию сополимеризации стирола с метилметакрилатом. Некоторые данные из этой работы приведены в табл. I.5.

Таблица I.5. **Состав сополимеров стирола с метилметакрилатом (исходная смесь 1 : 1)**

Инициатор	Температура, °С	Содержание стирола в сополимере, вес. %
Перекись бензоила	60	51
$SnCl_4$	30	99
Na	30	1

Кинетика стадии инициирования (т. е. процесса образования активных центров) обычно в большей степени связана с приемами проведения полимеризации, чем с различием в механизмах. Ранее

считались, что для радикальной полимеризации характерно медленное образование активных центров за счет термического или радиационно-инициированного распада инициатора. При этом скорость генерирования радикалов в течение процесса в большинстве случаев можно считать постоянной, если температура не слишком высока и быстрого выгорания инициатора не происходит.

Для ионной полимеризации типично так называемое мгновенное инициирование, когда весь введенный в систему катализатор практически мгновенно образует активные центры.

Эта качественная характеристика различий радикального и ионного процессов до сих пор остается полезной при анализе периодических режимов синтеза, проводимых в небольшом реакционном объеме. В то же время следует помнить, что в технике приходится иметь дело с процессами, в которых скорость инициирования лимитируется условиями проведения процесса. Например, если ионная полимеризация с использованием весьма активного катализатора проводится в большом реакционном объеме, то практически невозможно добиться мгновенного усреднения катализатора по объему и скорость процесса будет возрастать во времени, имитируя индукционный период. В результате кинетика процесса и молекулярная характеристика продукта будут иными, чем в лабораторном реакторе.

Кинетика роста цепи в большой мере определяется эффективной константой скорости роста. В табл. I.6 приведены значения констант роста для различных механизмов полимеризации стирола.

Таблица I.6. **Константы скорости роста цепи при полимеризации стирола**

Природа растущего активного центра	T, °C	$k_р$, л/(моль·с)	$E_р$, кДж/моль
Свободный радикал	20	35	31,4
Свободный анион («живущая» система в ТГФ)	25	$6{,}5 \cdot 10^4$	—
Свободный катион (облучение быстрыми электронами)	15	$3{,}5 \cdot 10^6$	8,37
Ионная пара (растущий анион в ТГФ) противоион — натрий	25	80	71,0
Ионная пара (растущий катион в дихлорэтане)	25	7,3	34,7

Из этих данных следует, что активность свободных ионов во много раз выше активности радикалов и ионных пар, которые сопоставимы. Влияние свойств среды на значение должно в наибольшей степени проявляться в случае, когда активный центр имеет природу ионной пары.

Зависимость микроструктуры полистирольной цепи от механизма полимеризации явилась предметом обсуждения в ряде работ [41, 42].

Стереорегулярный полимер удалось получить только используя координационные катализаторы типа Циглера — Натта [32, 43]. До сих пор удалось синтезировать две структуры: атактическую (обычный продукт) и изотактическую. Подробно свойства структур рассмотрены во второй части.

Расчеты и построение объемных моделей позволяют сделать вывод, что синдиотактическая конфигурация полистирольной цепи должна быть энергетически более выгодна (приблизительно на 0,5 ккал/моль), чем полностью атактическая, из-за стерических эффектов. Однако наблюдать образование синдиотактической структуры при полимеризации стирола не удалось.

Факт присоединения молекул мономера, в основном «голова к хвосту», был установлен еще в 30—40-е годы работами Штаудингера и Флори. В пользу именно такого присоединения можно выдвинуть соображение о дополнительной резонансной стабилизации образующегося радикала фенильным ядром.

Процессы ограничения роста полимерной цепи при полимеризации стирола специфичны для каждого конкретного механизма. Для радикального процесса характерна реакция обрыва цепи путем взаимодействия двух полимерных радикалов друг с другом. Очевидно, что эта реакция должна протекать с очень высокой скоростью и с небольшим активационным барьером. Однако эта реакция в сильной степени зависит от вязкости реакционной среды и в определенных условиях может замедляться. Для радикальной полимеризации стирола весьма характерна и другая реакция, приводящая к обрыву полимерных цепей, но не влияющая на общую скорость процесса. Это спонтанная реакция передачи цепи на мономер. В зависимости от конкретных условий ведения процесса доля полимерных цепей, образовавшихся в результате бирадикального столкновения и передачи цепи, может изменяться, но в общем они сопоставимы.

Для анионного механизма полимеризации стирола характерен безобрывный процесс роста цепи до полного исчерпания мономера. На практике такой процесс нельзя вести бесконечно, так как активные центры постепенно погибают вследствие протекания побочных реакций. Это особенно заметно при повышении температуры процесса.

Когда активный центр полимеризации имеет природу карбкатиона, то, несмотря на наибольшую активность, цепи большой длины не образуются. Это обусловлено малым временем жизни катионного активного центра, который внутренне неустойчив и погибает из-за спонтанного превращения либо (в случае ионной пары) из-за рекомбинации активного конца с противоионом.

О передаче цепи на мономер при радикальной полимеризации было сказано выше. В результате протекания этой реакции атака активным центром молекулы мономера завершается не раскрытием двойной связи и его присоединением к активному концу макромолекулы, а отрывом атома водорода от СН-группы. Образуются

неактивная макромолекула и свободный радикал, дающий начало новой цепи:

$$\ldots -\underset{\text{Ph}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot + \underset{\text{Ph}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}=\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \longrightarrow \ldots -\underset{\text{Ph}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}+\underset{\text{Ph}}{\dot{\text{C}}}=\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}$$

Очевидно, что если передача цепи на мономер протекает именно таким способом, то будут образовываться макромолекулы с одной двойной связью на конце. Как это ни парадоксально, до сих пор механизм передачи цепи на мономер остается невыясненным. Можно предположить альтернативный механизм, когда атом водорода отрывается от CH_2-группы полимерного радикала и образуется неактивная молекула строения

$$\text{R—CH=CH—Ph}$$

Попытка различить эти механизмы, основываясь на большей реакционной способности концевой двойной связи, пока не принесла успеха. Возможно, более плодотворным окажется исследование высокотемпературной полимеризации стирола.

При ионной и координационной полимеризации стирола передачи цепи на мономер не происходит, однако константы скорости передачи цепи на другие (и прежде всего полярные) вещества могут иметь большие значения.

Передача цепи на неактивную полимерную молекулу, сопровождающаяся отрывом атома водорода, приводит к образованию активного центра и росту боковой цепи, т. е. разветвлению макромолекул. Такого рода процесс протекает при радикальной полимеризации стирола с небольшой скоростью. Поэтому обычный полистирол характеризуют ярко выраженным линейным строением.

При ионной полимеризации разветвленный продукт можно получить, используя излучение для инициирования полимеризации. В специальных целях получают сильно разветвленные, гребнеобразные и звездчатые структуры полистирольных цепей.

Считается, что кинетика радикальной полимеризации стирола в различных условиях (в растворителях, в массе, эмульсии и суспензии) изучена наиболее полно.

Рассмотрение структуры молекулы стирола с точки зрения теоретической химии позволяет прийти к выводу, что доминирующим фактором в ее реакционной способности должно стать наличие сопряжения между π-электроном двойной связи и фенильным кольцом. Как показано Багдасарьяном [44], реакционная способность мономера возрастает при увеличении сопряжения двойной связи с заместителем. Энергетической мерой сопряжения могут служить значения ΔQ, вычисленные по термохимическим данным (по теплотам сгорания и гидрирования), как отклонения от аддитивности энергий стандартных связей. При таком расчете для этилена $\Delta Q = 0$, для

стирола $\Delta Q = 61{,}890$ кДж/моль и для α-метилстирола дополнительное влияние метильной группы в α-положении приводит к увеличению сопряжения до 100,77 кДж/моль.

Согласно теории идеальной радикальной реакционной способности активность мономера в гомополимеризации, определяемая взаимодействием молекулы мономера и соответствующего полимерного радикала (т. е. константой скорости реакции роста цепи $k_р$), будет зависеть от энергии активации. Поскольку активность мономеров и соответствующих им радикалов изменяется антибатно, то применительно к стиролу можно говорить о весьма активном мономере и малоактивном, устойчивом радикале.

При 30 °С $k_р$ стирола равна 190 л/(моль·с), в то время как для винилацетата она равна 1700, для акрилонитрила 1340, метилметакрилата 513, бутадиена 105 л/(моль·с). Однако поскольку энергии активации скорости роста цепи для винилацетата, акрилонитрила, метилметакрилата составляют всего 17,6—19,7 кДж/моль, а для стирола и бутадиена 31,4—38,9 кДж/моль, то при повышении температуры константы скорости реакции последних двух мономеров будут возрастать быстрее.

Кинетическая схема полимеризации

Радикальная полимеризация стирола на начальной стадии процесса (при конверсии мономера не более 10% в достаточно разбавленном растворе) хорошо описывается классической схемой: инициирование, рост цепи, обрыв цепи.

Инициирование (термическое разложение инициатора):

$$\text{И (инициатор)} \xrightarrow{k_д} 2R_0$$

$$d[R_0]/dt = 2k_д[\text{И}]$$

Скорость реакции описывается уравнением

$$R_0 + M \xrightarrow{k_и} R_1 \qquad (I.12)$$

В этой схеме инициирование рассматривается как двухстадийный процесс, причем лимитирующей стадией является первая. Поэтому обычно скорость инициирования записывают так:

$$dR_0/dt = 2fk_д[\text{И}] \qquad (I.13)$$

где f — эффективность инициирования ($f \leqslant 1$), зависящая от типа инициатора и условий проведения полимеризации.

Рост цепи

$$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$$

Скорость реакции описывается уравнением

$$W_р = k_р [R_n] [M] \qquad (I.14)$$

На основе обычных упрощающих допущений [45] принимают, что константа скорости не зависит от длины цепи радикала и что расходом мономера во всех стадиях, кроме стадии роста цепи, можно пренебречь.

Обрыв цепи. Экспериментально установлено, что при температурах ниже 130 °С взаимодействие полистирольных радикалов протекает преимущественно путем соединения:

$$R_n + R_М \xrightarrow{k_{об}} П_{N+M}$$

где П — неактивная полимерная молекула.

Скорость обрыва цепи описывается уравнением

$$-d[R]/dt = k_{об} [R]^2 \qquad (I.15)$$

До появления в печати работы [46] господствовало мнение, что обрыв растущих макроцепей происходит путем диспропорционирования радикалов. Уточнение механизма обрыва важно при определении абсолютных значений элементарных констант. Вывод о полном преобладании реакции соединения радикалов был получен путем сравнения скоростей инициирования, рассчитанных по средним молекулярным весам полимера и кинетике распада инициатора. Позднее было опубликовано несколько работ, в которых использовали радиоактивные метки в инициаторе и анализировали число осколков инициатора, приходящееся в среднем на одну полимерную цепь [45].

Можно предполагать, что с повышением температуры вклад реакции диспропорционирования радикалов должен возрастать, поскольку эта реакция имеет большее значение энергии активации. Кинетически это должно проявляться в изменении МВР образующегося полимера. Как это было впервые показано Флори [47], обрыв цепей соединением радикалов приводит к получению полимера, характеризующегося МВР с коэффициентом полидисперсности ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), равным 1,5. При обрыве цепи диспропорционированием получается полимер с $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$. Параллельное протекание обоих процессов дает промежуточное значение коэффициента полидисперсности.

Однако использовать анализ МВР для уточнения механизма обрыва цепей не удается из-за протекания реакции передачи цепи на мономер, которая сама по себе приводит к получению полимера с наиболее вероятным распределением длин цепей ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$).

Передача цепи. По определению реакция передачи цепи на мономер, растворитель, агенты передачи цепи или примеси не должна влиять на скорость полимеризации, а только понижать средний молекулярный вес образующегося продукта. Передача цепи в общем случае выражается схемой

$$R_n + X \xrightarrow{k_X} П_N + X\cdot$$

Для того чтобы скорость полимеризации не изменялась вследствие протекания передачи цепи, активность вновь образующегося радикала X· должна мало отличаться от активности полистирольного радикала или быть равной ей.

Скорость расхода агента передачи цепи:

$$-d[X]/dt = k_X [R] [X] \qquad (I.16)$$

В частном случае при передаче цепи на мономер отношение скорости передачи к скорости роста цепи будет постоянно:

$$C_М = \frac{k_М [R] [M]}{k_р [R] [M]} = \frac{k_М}{k_р} \qquad (I.17)$$

Поскольку $E_м > E_р$, то с повышением температуры вклад передачи цепи должен возрастать. Очевидно, что $C_М$ должно быть много меньше единицы, иначе получение высокомолекулярного полимера было бы невозможным.

Кинетические уравнения

Кинетические исследования процессов полимеризации обычно проводят в разбавленных растворах или при малых степенях превращения. Это ограничение связано с тем, что в концентрированных системах при больших степенях превращения в реакционной системе происходят слишком значительные физические изменения, которые до сих пор недостаточно хорошо исследованы. Для полимеризации стирола в указанных лимитированных условиях вполне оправдано применение основных упрощающих допущений, обычно используемых при анализе радикальной полимеризации [45]:

1) скорость изменения концентрации радикалов в системе много меньше скоростей их образования и гибели, т. е. в полимеризационной системе устанавливается квазистационарность по радикалам;

2) реакционная способность радикала не зависит от его длины;

3) расход мономера в реакциях инициирования и передачи цепи пренебрежимо мал по сравнению со скоростью роста цепи;

4) передача цепи не влияет на скорость реакции.

С учетом этих допущений суммирование скоростей накопления и расхода радикалов в системе [уравнения (I.12)—(I.15)] и приравнивание полученного выражения к нулю (на основании первого допущения $d[R]/dt = 0$) позволяет найти стационарную концентрацию радикалов:

$$[R] = \sqrt{\frac{W_и}{k_{об}}} = \left(\frac{2k_и [И]}{k_{об}}\right)^{1/2} \qquad (I.18)$$

При этом не учитывается скорость термического инициирования. Скорость полимеризации с учетом термического инициирования равна

$$\left(\frac{d\,[\text{M}]}{dt}\right)^2 = k_\text{р}^2\,[\text{M}]^2\left(\frac{2k_\text{и}\,[\text{И}]}{k_\text{об}}\right) + W_\text{терм}^2 \qquad (\text{I}.19)$$

где $W_\text{терм}$ — скорость спонтанной термической полимеризации стирола, зависящая от концентрации мономера и температуры.

Подробный вывод уравнения скорости радикальной полимеризации приводится в работах [15] и [45]. В последней монографии также дается более сложный вывод уравнения без упрощающих допущений.

Помимо уравнения скорости реакции для полимеризационного процесса весьма важной кинетической характеристикой является степень полимеризации. Среднечисловую степень полимеризации $\overline{P}_n$ можно определить как общее число заполимеризованных мономерных звеньев, деленное на число полимерных цепей. Без учета реакций передачи цепи и термической компоненты скорости реакции число цепей должно равняться концентрации радикалов, образовавшихся при распаде инициатора к моменту времени t, деленному на 2 (при соединении радикалов из двух молекул получается одна):

$$2\,([\text{И}]_0 - [\text{И}]_t)/2 = [\text{И}]_0\left(1 - e^{-k_\text{и}t}\right) \qquad (\text{I}.20)$$

Откуда степень полимеризации равна

$$\overline{P}_n = \frac{[\text{M}]_0\,\alpha}{[\text{И}]_0\left(1 - e^{-k_\text{и}t}\right)} \qquad (\text{I}.21)$$

где α — степень превращения.

Учет передачи цепи требует введения в знаменатель интеграла, описывающего число цепей, образовавшееся за данный период времени за счет передачи цепи:

$$\overline{P}_n = \frac{[\text{M}]_0\,\alpha}{[\text{И}]_0\left(1 - e^{-k_\text{и}t}\right) + \int\limits_0^t k_x\,[\text{X}]\left(\frac{W_\text{и}}{k_\text{об}}\right)^{1/2} dt} \qquad (\text{I}.22)$$

При кинетических исследованиях, например для определения значений элементарных констант скоростей, широко используется понятие «начальной степени полимеризации» $\overline{P}_n^0$. В соответствии с многочисленными экспериментальными данными принимают, что при конверсии мономера менее 10% его расходом и расходом инициатора можно пренебречь, а скорость полимеризации и среднюю степень полимеризации считают постоянными. Тогда для определения степени полимеризации удобно пользоваться уравнением, впервые предложенным Майо

$$\frac{1}{P_n^0} = \frac{\left(\frac{1}{2}\,k_\text{и}k_\text{об}\,[\text{И}]\right)^{1/2}}{k_\text{р}\,[\text{M}]} + C_\text{M} + \frac{k_x\,[\text{X}]}{k_\text{р}\,[\text{M}]} + \frac{k_{\text{п(и)}}k_\text{об}W_\text{р}^2}{k_\text{и}k_\text{р}^3\,[\text{M}]^3} \qquad (\text{I}.23)$$

в которое удобно вводить дополнительные члены, учитывающие передачу цепи на конкретный субстрат.

Для экспериментальной проверки уравнение (I.23) обычно преобразовывают таким образом, чтобы первый член в правой части имел вид

$$\frac{k_\text{об}W_\text{р}}{k_\text{р}^2\,[\text{M}]^2}$$

Наличие передачи цепи на данный конкретный инициатор можно установить по виду зависимости $1/\overline{P}_n^0 = f\,(W_\text{р})$, изменяя концентрацию инициатора в системе. Если передачи цепи на инициатор нет, то на графике получится прямая линия; в противном случае — парабола. Так например, при исследовании подобным образом действия перекиси бензоила и азо-бис-изобутиронитрила (ДАМК) — типичных инициаторов полимеризации стирола — получают зависимость обратной степени полимеризации от скорости реакции, показанную на рис. I.5. Из графика следует, что в присутствии ДАМК передача цепи не происходит, а для больших концентраций перекиси ее следует учитывать.

Рис. I.5. Влияние передачи цепи на инициатор на зависимость $1/\overline{P}_n = f\,(w_p/[\text{M}]^2)$:
1 — ДАМК; 2 — перекись бензоила.

При теоретических расчетах степени полимеризации необходимо учитывать влияние термополимеризации. Ее вклад особенно заметен при повышенных температурах (выше 70 °C) и малых концентрациях инициатора.

При расчете констант скоростей передачи цепи на различные агенты по уравнению Майо обычно пользуются вискозиметрическими определенными значениями молекулярного веса полимера. Строго говоря, это допустимо только при постоянстве функции МВР полимера. Как отмечалось в первом разделе этой главы, можно проводить непосредственное определение среднечислового молекулярного веса одним из известных способов. Разработан и «кинетический» метод расчета $\overline{P}_n$ по данным вискозиметрии и скорости полимеризации [48]. Правда, он пригоден только для конверсии менее 5%, но этот интервал как раз охватывается уравнением Майо.

Рассуждения о некорректности использования уравнения Марка — Хувинка для расчета $\overline{M}_n$ нефракционированных образцов были приведены в первом разделе главы. $\overline{P}_n$ можно выразить через $\overline{P}_\eta$ при помощи следующего приближенного уравнения

$$\overline{P}_n = \overline{P}_\eta\,(1 + bU)^{-1} \qquad (\text{I}.24)$$

где b — функция экспоненты в уравнении (I.4); U — показатель полидисперсности Шульца $U = (\overline{M}_w/\overline{M}_n) - 1$.

$$b = (1 + \alpha)/2 \qquad (I.25)$$

Авторы цитируемой работы показали, что если обрыв цепей происходит частично соединением радикалов, а частично по мономолекулярному закону (т. е. передачей цепи на мономер или другой агент) и весовая доля макроцепей, полученных в результате актов передачи цепи равна y, то

$$U = 0{,}5 + y\,(1 - 0{,}5y) \qquad (I.26)$$

$$y = f\,(Q,\ \alpha)$$

где

$$Q = \frac{\overline{P}_\eta W_р}{[M]^2}\,\frac{k_{об}/k_р^2}{1+b} \qquad (I.27)$$

Значения y табулированы. Уравнение (I.24) можно переписать так:

$$\overline{P}_n = \overline{P}_\eta\,[1 + F\,(Q,\ \alpha)]^{-1} \qquad (I.28)$$

Функция $F\,(Q, \alpha)$ может быть найдена по уравнению

$$F\,(Q,\ \alpha) = [(1+\alpha)/2]\,\{0{,}5 + f\,(Q,\ \alpha)\,[1 - 0{,}5f\,(Q,\ \alpha)]\} \qquad (I.29)$$

Она табулирована в табл. I.7.

Таблица I.7. **Функция $F\,(Q,\ \alpha)$**

Q	α					
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
1,0	0,375	0,400	0,425	0,450	0,475	0,500
0,9	0,426	0,455	0,485	0,515	0,543	0,574
0,8	0,476	0,511	0,544	0,578	0,608	0,646
0,7	0,523	0,560	0,598	0,635	0,668	0,712
0,6	0,570	0,610	0,650	0,690	0,730	0,771
0,5	0,614	0,656	0,700	0,743	0,784	0,832
0,4	0,656	0,701	0,746	0,792	0,834	0,883
0,3	0,692	0,739	0,786	0,833	0,880	0,928
0,2	0,722	0,770	0,819	0,868	0,918	0,965
0,1	0,742	0,791	0,872	0,890	0,940	0,990

Таким образом, практически необходимо измерить $[\eta]$ и $\overline{P}_\eta$ по соответствующим значениям K и α для взятого растворителя и температуры. Затем определить Q по уравнению (I.27), используя известные значения $k_{об}/k_р^2$. Авторы использовали уравнения

$$\lg\left(k_р^2/k_{об}\right) = 4{,}26 - 2475T$$

$$[\eta] = 0{,}348 \cdot \overline{P}_\eta^{0{,}72}\ см^3 \cdot г^{-1}\ (бензол\ \ 20\ °C)$$

Далее следует найти в табл. I.7 значения $F\,(Q,\ \alpha)$ и вычислить $\overline{P}_n$ по формуле (I.28).

Отклонение расчетных значений $\overline{P}_n$ от измеренных методами мембранной осмометрии и концевых групп (по осколкам меченого инициатора) составило для $\overline{P}_n \geqslant 1000 \pm 3\%$, для $P_n \approx 100 \pm 10\%$ в интервале $\overline{P}_n = 60 - 1300$.

Расчет МВР по кинетическим данным

Рост полимерных цепей и в целом процесс полимеризации определяются статистическими законами. Поэтому, рассчитывая молекулярный вес продуктов, мы в большинстве случаев вынуждены пользоваться усредненными величинами. В простейших кинетических расчетах часто ограничиваются значениями $\overline{P}_n$ и даже $\overline{P}_n^0$. В технологии синтеза полимеров до последнего времени также часто ограничивались измерениями относительной вязкости полимеров.

Математический аппарат расчета МВР для большинства простых кинетических схем был развит еще в 40—50-е годы. Однако отсутствие подходящих экспериментальных методов анализа МВР сдерживало развитие этой проблемы. Бемфорд и др. [45, с. 298] в 1958 г. предсказывали, что возможно в ближайшем будущем определение функции МВР станет ценным дополнением к кинетическому анализу.

В настоящее время сдвиги в этой области настолько очевидны, что мы выделяем данную проблему в отдельную главу — моделирование полимеризационных процессов на основе МВР.

Константы скоростей индивидуальных реакций

В соответствии с уравнением (I.19) скорость полимеризации стирола в растворе должна быть пропорциональна концентрации мономера в первой степени. Первый порядок реакции по мономеру действительно неоднократно наблюдали в разбавленных растворах стирола. В то же время можно найти немало публикаций, включая обзор [49], где приведены данные о реакционных системах, в которых порядок скорости реакции по стиролу больше единицы. В ряде случаев он меняется с концентрацией мономера (повышается при разбавлении) или зависит от типа инициатора. Авторами этих публикаций предложены многочисленные механизмы, объясняющие наблюдаемые кинетические эффекты, однако их нельзя признать удовлетворительными.

На основе классической схемы полимеризации значения абсолютных констант элементарных реакций при полимеризации стирола измеряли неоднократно, используя практически все современные методы. Из кинетических данных наиболее просто определить значение $k_р^2/k_{об}$ (в уравнения скорости реакции и средней степени полимеризации обе константы входят именно в таком виде). Результаты

различных исследователей, обработанные в обзоре [50], дают хорошее совпадение с данными Тобольского с сотр. [51], проводившими эксперимент в наиболее широком интервале температур:

$$k_p^2/k_{об} = 1{,}76 \cdot 10^5 \exp(-12\,460/RT) \qquad (I.30)$$

Для определения значения $k_p/k_{об}$, которое в сочетании со значением $k_p^2/k_{об}$ позволяет определить абсолютное значение констант роста и обрыва цепи, использовали методы нестационарной кинетики. К сожалению, полученные значения расходятся между собой. Многочисленные попытки проанализировать причины расхождения полученных результатов не привели к каким-либо существенным выводам. Сложилась традиция приводить в обзорах и справочных изданиях несколько значений, полученных различными авторами. В настоящее время для кинетических расчетов можно рекомендовать данные, полученные Матезоном с сотр. [52], которые применили метод сильного ингибитора в наиболее широком интервале температур:

$$k_p = 2{,}16 \cdot 10^7 \exp(-7760/RT) \qquad (I.31)$$

$$k_{об} = 1{,}30 \cdot 10^9 \exp(-2370/RT) \qquad (I.32)$$

Багдасарьян, анализируя литературные данные [44], приходит к выводу, что значение E_p заключено в пределах 27,1—35,5 кДж/моль, $E_{об}$ соответственно между 0 и 12,5 кДж/моль.

Значение константы передачи цепи на мономер по Бемфорду и Дьюару [53]

$$k_M = 1{,}50 \cdot 10^7 \exp(-14\,200/RT) \qquad (I.33)$$

Скорость инициирования

Изучение детального механизма распада инициаторов и инициирования полимеризации представляет собой самостоятельную проблему. Кинетика распада сложным образом зависит от физических свойств реакционной среды. Наиболее употребительными в технике при полимеризации стирола являются перекись бензоила и динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАМК).

Механизм распада перекиси бензоила неоднократно обсуждался в литературе [44, 54—56]. Порядок реакции разложения в стироле близок к единице. Константа скорости распада, оцениваемая различными авторами, имеет предэкспонент $6 \cdot 10^{14}$ и энергию активации 125 кДж/моль.

Схема распада:

$$Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Ph \xrightarrow{k_1} 2Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O$$

$$Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O\cdot \xrightarrow{k_2} Ph + CO_2$$

В отсутствие мономера и других акцепторов радикалов бензоилоксирадикал количественно распадается на фенил и CO_2. При фотоинициировании оба типа радикалов образуются одновременно. С помощью радиохимических методов была оценена доля бензоилоксирадикалов x, присоединяющих молекулы стирола, по отношению к общему числу инициирующих радикалов.

Значение x зависит от концентрации мономера:

$$1/x = 1 + k_2/(k_3\,[M]) \qquad (I.34)$$

где k_3 — константа скорости реакции.

$$Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O\cdot + CH_2{=}CHPh \xrightarrow{k_3} Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH_2{-}\dot{C}HPh$$

Значение x уменьшалось при повышении температуры и слабо зависело от концентрации инициатора. При 60 °С (раствор стирола в бензоле) при отношении мономер : растворитель, равном 1 : 1 (по объему), значение x составляет 0,57 [57].

Значения $k_д$ для различных перекисей, обычно применяемых при полимеризации стирола, приведены в работе [58]. Стабильность радикалов (и соответственно значение константы скорости распада перекиси) возрастает при введении электронодонорных групп и уменьшается при введении электроноакцепторных групп.

Ранее считалось, что эффективность инициирования f перекисью бензоила и другими перекисями близка к единице, но сейчас появились сомнения в правильности такого вывода [59].

При подборе инициатора для проведения полимеризации важно знать время его полураспада при заданной температуре процесса. Синтез ведут обычно таким образом, чтобы инициатор полностью не израсходовался до окончания процесса. Значения эффективных констант некоторых инициаторов приведены ниже:

Инициатор	$k_{эфф}$, $с^{-1}$
Гидроперекись *трет*-бутила	$1{,}15 \cdot 10^{11} \exp(-25\,500/RT)$
Перекись бензоила	$1{,}00 \cdot 10^{14} \exp(-29\,400/RT)$
Перекись лаурила	$1{,}45 \cdot 10^{14} \exp(-28\,900/RT)$
ДАМК	$1{,}88 \cdot 10^{15} \exp(-30\,700/RT)$
трет-Бутилпербензоат	$8{,}15 \cdot 10^{15} \exp(-34\,800/RT)$

Распад ДАМК протекает по реакции первого порядка, причем разложение в меньшей степени зависит от природы растворителя, чем в случае перекисных систем. Другое преимущество диазонитрилов, как уже упоминалось, заключается в их пассивности по отношению к реакции передачи цепи.

Схема распада ДАМК:

$$(CH_3)_2C(CN){-}N{=}N{-}C(CH_3)_2(CN) \longrightarrow 2\,(CH_3)_2\dot{C}(CN) + N_2$$

Скорость распада можно измерить по выделению азота, спектрофотометрически или классическими методами, например иодометрическим.

Образование побочных продуктов распада считается несущественным для кинетики процесса, если глубина превращения инициатора меньше 15% [60]. Константа скорости распада описывается уравнением

$$k_д = 1{,}58 \cdot 10^{15} \exp(-30\,800/RT) \quad (I.35)$$

Эффективность инициирования ДАМК значительно ниже, чем для арилперекисей. При 50 °C в стироле $f = 0{,}50$ и несколько возрастает с повышением температуры [61]. Исследование зависимости эффективности от концентрации мономера показало, что эффективность уменьшается только при концентрациях ниже 1 моль/л [62].

Помимо прямой функции — инициировать полимеризацию инициатор или смесь инициаторов может использоваться в различных аналитических целях. Преобладание реакции соединения радикалов в механизме обрыва полимерных цепей позволяет в некоторых специально выбранных условиях получить продукт, концевые группы которого содержат осколки инициатора. Этот способ многократно использовался при анализе механизма полимеризации, инициируемой радиоактивно меченным инициатором. Фрагменты инициатора, содержащие карбонильные группы, четко идентифицируются ИК-спектроскопией. Показано [63], что в полистироле можно измерить концентрацию этих групп порядка $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л по характеристическим линиям 1738 и 1726 $см^{-1}$.

Особый случай инициирования представляет инициирование полиперекисями. Цели применения полифункциональных инициаторов могут быть различными. Так, Бемфорд и Дженкинс [64] применили полифункциональный инициатор для уточнения механизма обрыва цепи. Впоследствие интерес привлекла возможность проведения блок-сополимеризации по радикальному механизму с использованием таких инициаторов, распадающихся при существенно разных температурах. Систематически в этой области работает Иванчев с сотр. [65—67]. Авторы показали, в частности, что если использовать несимметричные бифункциональные перекиси, то их разложение протекает ступенчато и образующийся полистирол имеет сложное полимодальное МВР.

Механизм реакции передачи цепи

Возможность передачи цепи на низкомолекулярный агент в ходе полимеризации впервые постулировал Флори, чтобы объяснить ограничение молекулярного веса образующегося полимера, не связанное с заметным изменением скорости реакции. Анализируя кинетическую схему, Флори предположил, что полимерный радикал может взаимодействовать либо с мономером, либо с растворителем так, что образуются неактивная молекула и новый радикал.

Три года спустя была опубликована работа, в которой экспериментально удалось обнаружить атомы хлора в молекулах полистирола, полученных полимеризацией стирола в четыреххлористом углероде.

Для определения значений констант скорости реакции передачи цепи на конкретный субстрат используется, как уже отмечалось, уравнение Майо (I.23). Полагая, что все члены в правой части, кроме искомого, постоянны и передача цепи на инициатор отсутствует, можно записать:

$$1/\overline{P}_n = 1/\overline{P}{}^0_n + C_X \frac{[X]}{[M]} \quad (I.36)$$

где

$$C_X = k_X/k_p$$

Это уравнение справедливо при условии, что скорость полимеризации не зависит от передачи цепи. Такое условие обычно выполняется для стирола, полимерные радикалы которого обладают малой активностью. Получено большое число значений относительной константы передачи цепи полистирольных радикалов на различные вещества. Обзор методов измерений дан в работе [48]. Некоторые данные для углеводородов приведены в табл. I.8.

Таблица I.8. **Относительные константы передачи цепи полистирольных радикалов**

Агент передачи цепи	$C_X \cdot 10^5$ при 60° C	$C_X \cdot 10^5$ при 100° C	$E_X - E_p$
Циклогексан	0,24	1,6	13,4
Бензол	0,18	1,84	14,8
Толуол	1,25	6,5	10,1
Этилбензол	6,7	16,2	5,5
Изопропиленбензол	8,2	20	5,5
Метиленхлорид	1,5	—	—
Этилендихлорид	3,2	—	15
Четыреххлористый углерод	920	1810	5
Четырехбромистый углерод	—	250 000	—

Из идей, призванных объяснить особенности полимеризации в растворе, следует отметить концепцию Тюдеша о «горячих радикалах» [115], касающуюся связи между затратами энергии инициирования и временной зависимостью изменения k_p. Согласно гипотезе избыточная энергия вибрации, накопленная радикалом при разрыве связи, относительно медленно расходуется при столкновениях с молекулами растворителя. Эта гипотеза должна объяснить факт снижения k_p с $1{,}93 \cdot 10^3$ для чистого стирола до $1{,}69 \cdot 10^3$ л/(моль·с) для 50%-ного раствора стирола.

Другое объяснение аномалий полимеризации в растворе предложено Хенрици — Оливе и Оливе [116].

Они предположили, что между полимерным радикалом и молекулой мономера, с одной стороны, и молекулой растворителя, с другой, образуются электронные донорноакцепторные комплексы со

временем жизни соответственно τ_M и τ_S. Связь между k_p в растворе и в массе дается уравнением

$$k_{p(\text{раств})} = k_{p(\text{мас})}\Phi_p^*$$

где Φ_p^* — поправочный множитель, определяемый по уравнению

$$\Phi_p^* = \frac{[M]_{\text{мас}}}{[S]\,\tau_S/\tau_M + [M]}$$

здесь $[M]_{\text{мас}}$ — концентрация мономера в массе; [S] — концентрация растворителя; [M] — концентрация мономера в растворе.

Значения Φ_p^* для ряда растворителей, определенные при различных концентрациях стирола, приведены в табл. I.9.

Таблица I.9. **Значения поправочного множителя Φ_p^* для ряда растворителей**

Растворитель	[M], моль/л					
	5,60	3,74	2,80	1,87	0,9	0,47
Бромбензол	1,0	1,01	—	1,01	0,97	—
Диоксан	0,96	0,92	—	0,91	0,86	0,80
Этилбензол	—	0,88	—	0,84	—	—
Хлороформ	—	0,85	—	0,80	—	—
Бензол	0,89	0,85	0,84	0,80	0,76	0,68
Толуол	0,88	0,84	0,80	0,77	0,74	—
Метиленхлорид	—	0,79	—	0,72	—	—
Бутанон	0,88	0,79	0,74	0,69	—	—

Механизм реакции передачи цепи зависит от строения субстрата. Обычно радикал отщепляет атом водорода или галогена, но может отщеплять и группу атомов. Значения констант передачи цепи к ароматическим углеводородам располагаются в ряд, определяемый реакционной способностью атома водорода в молекуле субстрата:

бензол < толуол < этилбензол < изопропилбензол

Иногда совсем не просто различить механизм взаимодействия полимерного радикала с конкретным агентом. Например, с реакцией передачи цепи может конкурировать сополимеризация. Так, спорным остается вопрос о взаимодействии полистирольного радикала с бензолом. В литературе приводятся противоречивые данные по этому вопросу [49].

В некоторых случаях агент передачи цепи может несколько раз вступать в реакцию. Подобная картина наблюдается при использовании третичных аминов, что приводит к получению разветвленного полимера.

При подборе регулятора молекулярного веса многое зависит от способа осуществления процесса, т. е. от типа реактора. В периодическом процессе целесообразно, чтобы $C_x = 1$, тогда отношение

$[X]/[M]$ будет постоянным в течение процесса и обеспечит, в свою очередь, постоянство молекулярного веса продукта. Влияние агента передачи на непрерывную полимеризацию рассматривается в гл. III.

Для получения олигомеров стирола по радикальному механизму (поскольку в принципе возможно их получение и по ионному механизму) обычно используют четыреххлористый углерод. Кинетика олигомеризации (точнее, теломеризации) стирола в системе стирол CCl_4, ДАМК (инициатор) проанализирована в работе [68] методом математического моделирования.

По современной терминологии к теломерам относят полимеры низкого молекулярного веса, содержащие функциональные концевые группы. Теломеры получают обычно путем полимеризации в растворе, когда константа скорости передачи цепи на растворитель велика. Растворитель в подобной системе называют телогеном, мономер — таксогеном. Реакция протекает по схеме

Образование радикалов из инициатора

$$\text{И} \longrightarrow 2R\cdot$$

Передача цепи на растворитель

$$R\cdot + XY \longrightarrow RX + Y\cdot$$

Реинициирование

$$Y\cdot + \text{M} \longrightarrow Y\text{M}\cdot$$

Рост цепи

$$Y\text{M}\cdot + \text{M} \longrightarrow Y\text{MM}\cdot$$

Передача цепи

$$Y(\text{M})_n\,\text{M}\cdot + XY \longrightarrow Y(\text{M})_{n+1}\,X + Y\cdot$$

Подбирая соответствующую концентрацию мономера, инициатора и температуру процесса, можно получить продукт с заданной средней степенью полимеризации. При этом обрыв материальных цепей практически полностью происходит путем передачи на растворитель. Принципиально механизм радикальной теломеризации не содержит ничего нового по сравнению с механизмом обычной радикальной полимеризации и описывается теми же кинетическими уравнениями.

Ингибиторы и замедлители

К техническому стиролу часто добавляют ингибитор, чтобы воспрепятствовать спонтанной полимеризации при его хранении. Обычно для этой цели используют хиноны. Обзор работ о влиянии ингибиторов и замедлителей на кинетику полимеризации стирола приведен в работе [50].

До последнего времени считали, что ингибиторы по отношению к термической полимеризации стирола эффективны только при температурах ниже 100 °C. С повышением температуры возрастает вклад реакции сополимеризации стирола с ингибитором.

Кинетическую схему взаимодействия радикалов с ингибиторами разработали Бемфорд и др. [45]. Если $[Инг]_0$ — начальная концентрация ингибитора, то, применяя допущение о квазистационарности, получаем:

$$\tau = [Инг]_0/[И] \qquad (I.37)$$

где τ — время, в течение которого $W_п$ достигает 0,648 значения максимальной скорости (после израсходования ингибитора).

Классический ингибирующий эффект при полимеризации стирола дают стабильные радикалы, например радикал Банфильда. В этом случае индукционный период действительно пропорционален концентрации ингибитора, а после его исчерпания скорость полимеризации равна таковой в контрольном опыте без добавки ингибитора.

Действие бензохинона оказывается более сложным. Судя по данным дилатометрического исследования, начальный индукционный период и здесь пропорционален концентрации ингибитора, но затем на кинетической кривой явно заметен участок замедления скорости реакции. Уменьшение скорости полимеризации при действии замедлителя прямо пропорционально концентрации последнего.

Замедляющий эффект при полимеризации стирола оказывают нитро- и нитрозоароматические соединения [69].

Сложным образом на кинетику полимеризации стирола влияет кислород. По-видимому, при температурах ниже 100 °С кислород оказывает в основном ингибирующее действие, при температурах выше 150 °С он инициирует радикальную полимеризацию. Подобное действие кислорода характерно при полимеризации многих виниловых соединений.

Установлено, что при 50—100 °С кислород окисляет полистирольные радикалы, образуя перекисные радикалы типа $RO_2\cdot$ [70]. В продуктах окисления обнаружены полипероксиды, а также бензальдегид, формальдегид, окись стирола. При повышенных температурах происходит разложение полимерных перекисей с образованием активных радикалов $RO\cdot$.

Передача цепи на полимер

Возможность образования разветвленного полистирола при радикальной полимеризации мономера однозначно вытекает из анализа кинетической схемы полимеризации. Экспериментально это было доказано Бевингтоном с сотр. [71] путем определения числа осколков меченого инициатора, приходящихся на одну макромолекулу.

В первых публикациях на эту тему предполагалось, что значение константы передачи цепи на полимер (в пересчете на одно мономерное звено) должно быть соизмеримо со значением константы передачи цепи на мономер. Бевингтон в цитированной выше работе при 129 °С нашел, что $k_п/k_р = 11\cdot10^{-4}$ и $E_п = 29{,}3$ кДж/моль. Сравнение с данными других исследователей позволяет предположить, что ниже

150 °С передача цепи на полистирол независимо от молекулярного веса полимера протекает медленно: одно разветвление приходится на 10^4—10^5 мономерных единиц.

Константу скорости передачи цепи на полимер можно оценить из формулы плотности разветвлений (ρ) — среднего числа разветвлений, приходящегося на одно мономерное звено в полимерной цепи, предложенной Флори:

$$\rho = -\frac{k_п}{k_р}\left[1 + \frac{1}{\alpha}\ln(1-\alpha)\right] \qquad (I.38)$$

При практически достижимых значениях конверсии (98—99%) плотность разветвлений весьма мала.

В серии публикаций Хенрици — Оливе и Оливе [72, 73] делается вывод о том, что с увеличением глубины превращения удельный вес передачи цепи на полимер может возрастать за счет реакции первичных радикалов с макромолекулами. Они нашли, что в полистироле, полученном при 50 °С с инициатором ДАМК, среднее число осколков инициатора на одну макромолекулу увеличивается с 2,03 (при $\alpha = 0{,}05$) до 2,48 (при $\alpha = 0{,}93$). Константа $k_п$, по их данным, при 60 °С равна $2\cdot10^{-4}$ и при 100 °С равна $6\cdot10^{-4}$.

Было предпринято несколько попыток оценки разветвленности полистирола сравнением гидродинамических свойств различных образцов. Из теории растворов известно, что линейный полимер при равных значениях молекулярного веса имеет большее значение $[\eta]$, чем разветвленный. В работе [74] попытались сравнить разветвленность полистирола, полученного термической полимеризацией в массе при 60 и 100 °С, используя вискозиметрию и ГПХ, для которой известно, что элюированный объем разветвленного полимера больше, чем линейного. Используя универсальную калибровочную кривую ГПХ

$$\lg(M[\eta]) = A - BV_{эл} \qquad (I.39)$$

(где A и B — константы, не зависящие от разветвленности) и образцы полностью линейного анионного полистирола, авторы нашли, что разветвленность фракций блочного полистирола слабо возрастает с конверсией и молекулярным весом. Однако на коэффициенте полидисперсности полимера ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) это не сказалось.

Высказываемые в литературе предположения о том, что передача цепи на полимер возрастает с повышением температуры (до 200—220 °С), не находят подтверждения в эксперименте.

Термическая полимеризация

Тщательно очищенный стирол медленно полимеризуется в вакууме или атмосфере инертного газа. Многочисленные исследователи установили, что скорость термической полимеризации в очень малой степени зависит от примесей, обычно сопутствующих стиролу. Таким образом, речь идет о свойстве, присущем именно самому мономеру.

При 60 °C начальная скорость спонтанной полимеризации стирола в массе составляет 0,09%/ч. При 100 °C она равна 2,15%/ч, и процесс завершается только через несколько суток. При дальнейшем повышении температуры скорость термической полимеризации быстро нарастает: 8,5%/ч при 120 °C и около 50%/ч при 150 °C. Другими словами, скорость реакции возрастает приблизительно вдвое при увеличении температуры на каждые 10 °C.

Уже в начале века был запатентован технологический способ получения полистирола в массе мономера при нагревании. В настоящее время термическая полимеризация стирола в массе является основным крупнотоннажным технологическим процессом получения полистирола.

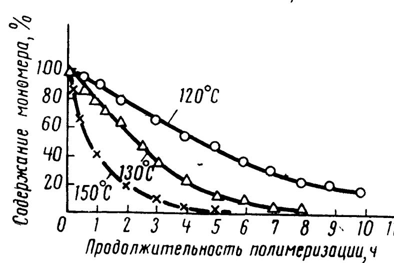


Рис. I.6. Кинетические кривые термической полимеризации стирола в массе при различных температурах.

Феноменологическое описание кинетики термической полимеризации стирола и зависимости среднего молекулярного веса продукта от температуры были опубликованы еще в 30-е годы. Хотя степень очистки мономера и содержание воздуха способны изменить абсолютные значения скорости процесса и молекулярного веса, в целом данные, приводимые еще Шульцем [6], заслуживают доверия.

Эмпирическое уравнение скорости начальной полимеризации имеет вид

$$W_T = 3{,}55 \cdot 10^{11} \exp(-19\,200/RT) \quad (I.40)$$

(для интервала температур 60—120 °C).
Константа скорости реакции термического инициирования имеет значение

$$k_и = 1{,}23 \cdot 10^{10} \exp(-37\,000/RT) \quad (I.41)$$

Средневязкостный молекулярный вес зависит от температуры:

$$\overline{M}_\eta = 25{,}12 \exp(3900/RT) \quad (I.42)$$

Характерная особенность термической полимеризации стирола — независимость молекулярного веса от глубины превращения мономера.

Ниже приведена зависимость молекулярных весов от температуры [6]:

T, °C	60	90	100	140	160
M_w	2 250 000	610 000	420 000	113 000	83 000

Кинетические кривые термической полимеризации в массе при различных температурах представлены на рис. 1.6. Эти кривые явно свидетельствуют о нетривиальности механизма термической

полимеризации, который не может быть описан простыми кинетическими уравнениями. Качественное сравнение кинетических кривых полимеризации стирола с кривыми полимеризации метилметакрилата позволяет сделать вывод о наличии гель-эффекта, выраженного, правда, относительно слабее, чем у метилметакрилата.

Механизм термического инициирования

Выяснение детального механизма термоинициирования до сих пор остается актуальной проблемой. Наиболее популярной в последние годы стала схема, предложенная Майо в 1960 г. [75]. Ранее в течение примерно 20 лет господствовала идея Флори, согласно которой термическое инициирование протекает через стадию образования бирадикала по простой схеме:

$$2CH_2{=}\underset{|}{\underset{Ph}{CH}} \longrightarrow \underset{Ph}{\dot{C}H}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{Ph}{\dot{C}H}$$

Постепенно экспериментальные данные и статистические расчеты доказали непригодность этой схемы. В последних публикациях [76] показано, например, что бирадикалы существуют очень короткое время и легко циклизуются.

Формально-кинетические исследования с целью определения порядка реакции по мономеру (проводившиеся неоднократно) позволяют сделать вывод о том, что при термической полимеризации в разбавленных растворах порядок относительно мономера близок ко второму, а в массе и концентрированных растворах (более 60%)— к первому.

Кажущийся первый порядок в массе и концентрированных растворах стирола пытались объяснить Уоллинг, Бриггс и Майо [77], заменив концентрацию мономера его термодинамической активностью, найденной из данных о давлении паров мономера вплоть до 95%-ного превращения. Они исходили из того, что концентрированные растворы явно отличаются от идеальных и что соответственно между концентрацией и активностью должно быть большое различие.

Заново рассчитанная скорость термической полимеризации в концентрированном растворе и массе оказалась пропорциональной квадрату активности мономера. При разбавлении раствора разность между активностью и концентрацией нивелировалась, порядок реакции не изменялся.

Майо [78] на основании данных кинетических измерений термической полимеризации стирола в бромбензоле сделал вывод о том, что реакция инициирования полимеризации имеет третий порядок относительно мономера. Одновременно в растворе протекают реакции образования низкомолекулярных продуктов по другому (нерадикальному) механизму.

Наибольшие споры вызвало утверждение Майо о возможности протекания тримолекулярной реакции в растворе по схеме

$$3CH_2{=}\underset{|}{CH}(Ph) \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H(Ph) + CH_3{-}C(Ph){=}CH{-}\dot{C}H(Ph)$$

В серии работ последних лет тщательному анализу подверглись низкомолекулярные продукты, образующиеся на первых стадиях термической полимеризации [80—82]. Майо предположил, что монорадикалы, инициирующие реакцию роста полимерных цепей, образуются в результате протекания реакции типа Дильса — Альдера [83]. Эта гипотеза предполагает двухступенчатый механизм образования монорадикалов. Сначала происходит обратимая реакция образования аддукта — 1-фенил-1,2,3,9-тетрагидронафталина (ФТГН)

$$2CH_2{=}CH(Ph) \rightleftarrows \text{[1-фенил-1,2,3,9-тетрагидронафталин: H, Ph; H]} \qquad (I.43)$$

Затем аддукт взаимодействует с третьей молекулой стирола:

$$\text{ФТГН} + CH_2{=}CH(Ph) \longrightarrow \text{[радикал, H, Ph]} + CH_3{-}\dot{C}H(Ph) \qquad (I.44)$$

Детальный механизм реакции Дильса — Альдера до сих пор неизвестен. В работах [82, 84] на основе газохроматографического анализа продуктов термической полимеризации стирола при 30 °C показана возможность параллельного образования на первой стадии неактивного дифенилциклобутана и на второй стадии — возможность перегруппировки ФТГН в фенилтетралин и 1-фенил-4-фенилэтилтетралин. Соотношение скоростей накопления различных олигомеров оказалось таковым, что скорость образования инициирующих радикалов (при 30 °C) стала на два порядка ниже суммарной скорости олигомеризации.

В последней работе [83] Майо называет уже 10 димеров различной конфигурации, образующихся параллельно с инициирующими радикалами по нецепному механизму (при 100—150 °C и полимеризации в массе). Суммарная концентрация этих аддуктов в конце процесса может превысить 1 %.

Принятие схемы Майо для термического инициирования приводит к выводу, что общий порядок скорости реакции полимеризации относительно мономера равен $^5/_2$.

Независимость молекулярного веса (и, добавим, МВР продукта) от глубины протекания термической полимеризации на первый взгляд кажется неожиданной, однако имеет простое объяснение. В уравнении средней степени полимеризации число цепей будет определяться двумя членами: скоростью обрыва цепей путем соединения радикалов и скоростью передачи цепи на мономер. Подставляя известные значения элементарных констант, нетрудно убедиться, что экспериментально наблюдаемые значения $\overline{M}_n$ действительно соответствуют теоретическим расчетам. Кроме этого, оказывается, что доля полимерных цепей, образующаяся за счет передачи цепи на мономер, составляет, например, при 60 °C около 75%. Хотя энергия активации передачи цепи на мономер много больше, чем $E_{об}$, при повышении температуры вклад обоих механизмов обрыва не меняется. Это объясняется тем, что при подстановке значения энергии активации термического инициирования в величину скорости обрыва путем соединения радикалов эффективная энергия активации этого члена становится примерно равной $E_{М}$.

Отсюда следует важный вывод: распространенное представление о том, что при термической полимеризации стирола в массе при постоянной температуре получается продукт с отношением $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}5$ (рекомбинация радикалов), является неверным. Измерения последних лет показали, что это значение близко к 2,0 (1,89—2,00).

Если полимеризация проводится в присутствии инициатора, то «равновесие» вкладов квадратичного и мономолекулярного механизмов в обрыв цепи нарушается. Так, в работе [85], полимеризуя стирол в массе при 60 °C с инициатором перекисью бензоила, авторы показали, что доля цепей, образующихся за счет передачи цепи на мономер и инициатор

$$\frac{C_и\,[И] + C_М\,[М]}{C_и\,[И] + C_М\,[М] + (2k_{об}W)/\left(k_р^2\,[М]^2\right)}$$

уменьшается с ростом концентрации инициатора. Одновременно с понижением молекулярного веса происходит некоторое сужение МВР. При концентрации инициатора $60\cdot10^{-3}$ моль/л степень полимеризации составила 609 и $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}65$.

Преобладание механизма передачи цепи на мономер над механизмом квадратичной гибели при термической полимеризации стирола объясняет независимость молекулярного веса от глубины протекания реакции.

В нескольких работах, опубликованных начиная с 1960 г., отмечено образование очень высокомолекулярного полимера при термической полимеризации стирола на ранних стадиях процесса (при конверсии менее 3%) [80, 86, 87]. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [88].

Авторы вслед за Мюллером [80] предположили, что существенную роль в реакциях передачи цепи могут играть некоторые

продукты, образующиеся при термическом инициировании. Оценив значения констант скоростей в схеме инициирования Майо [уравнения (I.43) и (I.44): при 60 °С $k_1 = 1 \cdot 10^{-9}$, для обратной реакции $k_{-1} = 1,3 \cdot 10^{-4}$, для реакции образования монорадикалов $k_2 = 1 \cdot 10^{-8}$, авторы предположили, что константа скорости реакции передачи цепи на аддукт значительно больше, чем истинная константа скорости передачи цепи на мономер.

Основанием для пересмотра сложившихся представлений послужило сравнение известных значений констант передачи цепи на стирол, этилбензол и толуол. Если придать $k_М$ соответствующее значение (в цитируемой работе $1 \cdot 10^{-3}$), то константа передачи цепи на аддукт должна иметь значение $k_{АД} = 1,5 \cdot 10^{-2}$. Константа равновесия для реакции (I.43) $K = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot 10^{-5,5}$ была рассчитана по методу аддитивности Бенсона.

Скорость термического инициирования можно записать так:

$$W_и = 2k_2 [ФТГН] [М] = 2k_и [М]^3 \qquad (I.45)$$

Решая совместно уравнения (I.43) и (I.45), получаем, что стационарная концентрация аддукта равна

$$[ФТГН] = \frac{k_1 [М]^2}{k_{-1} + k_2 [М] + k_{АД} (W_и/2k_{об})^{0,5}} \qquad (I.46)$$

Степень полимеризации находим из уравнения:

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{k_{об} W}{k_р^2 [М]^2} + C_М + C_{АД} \frac{[ФТГН]}{[М]} \qquad (I.47)$$

Отсюда следует, что в начальный момент времени, когда [ФТГН] = 0, $\overline{P}_n$ будет контролироваться передачей цепи на мономер. Затем накопление аддукта приведет к снижению молекулярного веса до установления стационарной концентрации аддукта и $\overline{P}_n$ выйдет на плато. Наблюдаемое при больших степенях превращения постоянство $\overline{P}_n$ должно быть связано с тем, что кажущееся значение $C_м^*$ определяется уравнением

$$C_М^* = C_М + C_{АД} \frac{[ФТГН]}{[М]} \qquad (I.48)$$

Расчет скорости полимеризации, $\overline{P}_n$, $\overline{P}_w$: $\overline{P}_n$ при 60 °С в массе до конверсии 8% дал хорошее совпадение с экспериментальными данными, приводимыми в литературе. Например, расчетное значение $\overline{P}_w : \overline{P}_n$ было порядка 1,92—1,93, что отражает преобладающую роль реакций передачи цепи в формировании макроцепей при термической полимеризации. Экспериментально найденные значения в этих условиях составляли 1,88. При больших конверсиях методом ГПХ найдены значения 2,09 и 2,24.

Таким образом, предложенная Майо схема инициирования термической полимеризации удовлетворительно объясняет изменение молекулярного веса в начальный период процесса.

В то же время легко убедиться, что предложенная схема недостаточна для объяснения постоянства $\overline{P}_n$ в ходе полимеризации. Действительно из уравнения (I.48) следует, что концентрация аддукта по ходу процесса должна уменьшаться быстрее, чем концентрация мономера. Это должно привести к возрастанию молекулярного веса продукта с увеличением степени конверсии.

Мало исследована кинетика термической полимеризации стирола при температурах около 200 °С, используемых при промышленном синтезе блочного полистирола. В работе [18] утверждается, что в этих условиях молекулярный вес полимера снижается по ходу реакции, что вызывает сомнения.

Кинетика полимеризации при глубоких степенях превращения

Современная теория радикальной полимеризации характеризуется некоторой двойственностью. С одной стороны, утверждается, что теоретическая схема хорошо согласуется с экспериментальными данными для разбавленных систем и начальных стадий полимеризации. С другой стороны, при переходе к концентрированным системам, имеющим важнейшее значение для технологии, приходится ограничиваться чисто качественными представлениями о гель-эффекте и эмпирическими данными. Попытки разработать количественную теорию гель-эффекта и строго описать поведение полимеризующейся системы на больших глубинах превращения мономера предпринимаются начиная примерно с 60-х годов.

Как уже отмечалось, при глубинах превращения мономера менее 10% часто вполне разумно принимать, что изменение концентрации мономера, инициатора и других ингредиентов в системе, а также эффект изменения вязкости (при гомогенной полимеризации) и влияние образующегося полимера незначительны. Но если рассматривать систему, в которой конверсия приближается к 100%, то прежде всего необходимо отметить серьезные физические изменения, происходящие в ней. Часто это густой высоковязкий сироп (вязкость системы возрастает на 4—6 порядков) или стеклообразная масса, если полимеризация протекала ниже температуры стеклования. Априори можно предполагать, что столь существенные изменения в физике системы должны приводить к изменению кинетики процесса.

Подробный обзор исследований в области радикальной полимеризации на больших глубинах превращения дан в работах Гладышева [12, 89].

В начале 40-х годов усилиями Шульца, Норриша, Смита, Медведева, Тромсдорфа и других исследователей было дано качественное объяснение гель-эффекта, заключающееся в том, что при возрастании

вязкости реакционной среды константа скорости бирадикального обрыва $k_{об}$ начинает контролироваться диффузией и ее абсолютное значение уменьшается. Затруднение реакции обрыва цепей приводит к увеличению скорости полимеризации и возрастанию молекулярного веса продукта. Серии опытов, проделанные Норришем и Смитом [90], Медведевым с сотр. [91], Тромсдорфом с сотр. [92] и другими, показали, что степень самоускорения на стадии гель-эффекта действительно определяется вязкостью среды, начальной степенью полимеризации продукта и температурой (в конечном счете два последних фактора влияют на абсолютное значение вязкости в системе).

Тогда же было высказано предположение, что скорость роста цепи в определенных условиях также может контролироваться диффузией [93]. Поскольку значение константы скорости роста значительно ниже и размер молекул мономера мал по сравнению с размером макрорадикалов, можно ожидать, что заметное уменьшение константы скорости роста цепи будет происходить на заключительной стадии процесса полимеризации.

В классической химической кинетике рассматриваются процессы, в которых скорость диффузии реагентов много больше скорости собственно химического взаимодействия, т. е. лимитирующей стадией является собственно химическая реакция. В общем случае для рассматриваемого двухстадийного процесса эффективная константа скорости реакции равна

$$k_{эф} = \frac{k_{диф} \cdot k_{хим}}{k_{диф} + k_{хим}}$$

Современная теория диффузионного контроля гомогенных химических реакций в жидкой фазе основана на работах Смолуховского по коагуляции коллоидов, выполненных в начале века. В модели, разработанной Смолуховским, молекулы уподобляются жестким шарам. Рассчитывается константа скорости (частоты) соударений молекул в растворе, которая и должна лимитировать скорость химической реакции в диффузионной области. Вывод уравнения Смолуховского подробно рассмотрен в работе [12], мы ограничимся тем, что приведем окончательное выражение

$$k_D = 4\pi N (D_A + D_B)(r_A + r_B) \text{ мл/(моль} \cdot \text{с)} \quad (I.49)$$

где k_D — константа скорости столкновений частиц A и B; N — число Авогадро; D_A и D_B — коэффициенты диффузии частиц A и B, определяемые законом Фика; r_A и r_B — радиусы частиц.

Коэффициенты диффузии для большинства систем можно выразить через вязкость среды, используя уравнение Стокса — Эйнштейна

$$D = kT/6\pi\eta r \quad (I.50)$$

где k — постоянная Больцмана; η — вязкость среды; r — радиус частицы.

После подстановки в уравнение (I.49) получаем:

$$k_D = \left(\frac{2RT}{3\eta}\right)(2 + r_A/r_B + r_B/r_A) \text{ мл/(моль} \cdot \text{с)} \quad (I.51)$$

Если радиусы реагирующих молекул равны или близки, то выражение еще более упрощается:

$$k_D = 8RT/3000\eta \text{ л/(моль} \cdot \text{с)} \quad (I.52)$$

В невязких органических жидкостях при комнатной температуре константа диффузии имеет значение порядка 10^{10} л/(моль·с). Другие методы расчета дают несколько меньшее значение $k_D \approx 10^9$. Во всяком случае, если константа скорости химической реакции больше 10^7, то влияние диффузии будет проявляться уже в невязкой среде.

Теория Смолуховского не учитывает особенностей молекулярной структуры растворов. Франк и Рабинович развили представления об «эффекте клетки», обусловливающем диффузионные затруднения для разделения реагирующих частиц в растворе после столкновения. Эта модель приводит к следующему выражению для эффективной константы скорости бимолекулярной реакции в растворе:

$$k_D = P \exp\{-E/RT\}/1 + Q \exp\{-E/RT\}/(D_A + D_B) \quad (I.53)$$

где P и Q — константы.

Количественная проверка теории гель-эффекта была начата после разработки экспериментальных методов определения индивидуальных констант скоростей. Первыми подобные измерения для метилметакрилата и стирола провели Матезон с сотр. [52], используя метод вращающегося сектора. Они исследовали фотосенсибилизированную полимеризацию стирола при 50 °С. Принимая, что в изучаемом интервале конверсии $k_и$ и $k_р$ постоянны, они рассчитали изменение $k_р/k_{об}$ с конверсией:

Степень конверсии, %	0	32,7	36,3	39,5	43,8
$k_р/k_{об}$	1,0	1,4	8,0	13,2	21,3

Фактически уменьшение $k_{об}$ приводит к увеличению времени жизни полимерного радикала. Методом вращающегося сектора измеряют именно это значение (τ), определяемое выражением

$$\tau = (2k_{об}W_и)^{1/2} \quad (I.54)$$

Откуда после соответствующих подстановок получают выражение для расчета:

$$\frac{1}{\tau} = 2k_{об}W_р/(k_р[M]) \quad (I.55)$$

Для стирола изменение $k_{об}/k_р$ с конверсией оказалось, как и ожидалось, значительно меньше, чем для метилметакрилата.

Позднее полимеризацию стирола и метилметакрилата исследовал Фаджи [94] при 30 °С. Он также показал снижение $k_{об}$ с ростом

конверсии мономера. Одновременно происходило уменьшение порядка реакции обрыва и снижение кажущейся энергии активации.

Первую попытку связать изменение значений элементарных констант с вязкостью полимеризационной среды, зависящей от глубины протекания реакции, молекулярного веса продукта и температуры, сделал Шульц [93] на основе анализа уравнения Смолуховского. Основной вывод из его исследований — реакция обрыва цепи может контролироваться диффузией уже в сравнительно невязких средах, напротив, реакция роста цепи переходит в диффузионную область только при очень высоких значениях вязкости.

Систематически исследовали влияние вязкости среды на константы скорости радикальной полимеризации Норт с сотр. [95—98]. Они показали, что расчет констант обрыва цепи на основе уравнений Смолуховского и Рабиновича не дает удовлетворительной корреляции с экспериментальными данными. Поведение макромолекул в растворе прежде всего характеризуется молекулярной подвижностью, а она не может быть определена просто как величина, обратная вязкости системы. Ими было установлено, что обрыв цепи контролируется диффузией уже с самого начала полимеризации.

Эти факты заставили Норта и др. предложить трехстадийную модель взаимодействия полимерных радикалов в растворе, в которой учитывается сегментальная диффузия концов полимерных радикалов после их сближения. Новые данные, в частности найденная зависимость диффузионной константы скорости обрыва цепей от длины реагирующих радикалов [99], заставили авторов ввести понятие о некоторой характеристической длине цепи, начиная с которой константа обрыва перестает зависеть от длины цепи.

В последние годы выдвинуто несколько новых моделей взаимодействия радикалов в растворе. Помимо Бенсона и Норта, рассмотревших модели с учетом поступательной и сегментальной диффузии [100], другие модели предложены Баркхартом [101], считающим поступательное и сегментальное движения конкурирующими. Модель Багдасарьяна [102] учитывает особенности броуновского движения концов цепи в объединенном клубке двух макромолекул. Ряд вопросов диффузионной кинетики обрыва цепей изучал Ито [103, 104]. Проницаемость клубков двух макромолекул в растворе исследуется Ениколопяном с сотр. [105, 106].

Исследование кинетики полимеризации стирола в массе или концентрированном растворе при глубоких степенях превращения представляет значительную трудность. Ампульная (гравиметрическая) методика позволяет фиксировать изменение молекулярного веса полимера с конверсией, но дает лишь приближенные значения для расчета кинетической кривой. В обычных дилатометрах при глубинах превращения примерно 30—40% измерение контракции становится невозможным вследствие газообразования. Предложены модифицированные дилатометры для измерения кинетики в вязких средах [97, 107, 108]. Ртутные дилатометры не нашли широкого применения из-за трудности работы с большими количествами ртути.

Более удачна, по-видимому, конструкция дискового дилатометра. В работе [109] использован метод термопары, однако в этом случае скорость реакции нужно определять дифференцированием кривой конверсия — время.

Новые возможности открылись для изучения кинетики высоковязких систем в связи с развитием изотермических дифференциальных калориметров [110, 111].

Помимо проблем, связанных с диффузионным контролем скорости обрыва цепей, при полимеризации стирола (как и всех мономеров винилового ряда) необходимо рассмотреть и другие вопросы. Один из них — глубина превращения (полнота протекания реакции). Экспериментально известно, что при термической полимеризации практически невозможно достигнуть 100%-ного превращения мономера даже при весьма большой продолжительности реакции, хотя запределивание выхода не связано с термодинамическим равновесием в системе или протеканием реакций деструкции. Предельные выходы также наблюдаются и при инициированной полимеризации.

Одно из возможных объяснений связано с достижением системой точки стеклования (T_g). Температура стеклования связана с молекулярным весом полимера уравнением, предложенным Фоксом и Флори:

$$T_g = T_{g(\infty)} - 2\rho N\theta (\alpha_p \overline{M})^{-1} \qquad (I.56)$$

где ρ — плотность полимера (1,1 г/см³); α_p — разность между объемным расширением полимера в расплавленном и стеклообразном состоянии; θ — вклад концов цепей в свободный объем; N — число Авогадро; $T_{g(\infty)}$ — температура стеклования полистирола бесконечной длины (100 °C).

Если температура полимеризации выше температуры стеклования системы, то полимеризация не будет затормаживаться из-за образования стеклообразной массы. Расчет для температуры реакции 90 °C (полимеризация в массе), приведенный в работе [111], показывает, что T_g = 87 °C (θ = 80 Å [109], $\alpha_p = 0{,}48 \cdot 10^{-3}$ [112], $\overline{M} = 1{,}52 \cdot 10^4$). Расчет для температуры реакции 100 °C ($\overline{M} = 1{,}37 \cdot 10^4$) дает T_g = 85 °C.

Для смеси полимер — мономер T_g может быть рассчитана в предположении аддитивности свободных объемов [113]:

$$T_g = \{\alpha_p \alpha T_g\,(\text{пол}) + \alpha_m (1-\alpha)\, T_g\,(\text{мон})\} / \{\alpha_p \alpha + \alpha_m (1-\alpha)\}$$

где $T_{g(\text{мон})}$ = —106 °C [114]; $\alpha_m = 1 \cdot 10^{-3}$; α — степень конверсии.

Если температура полимеризации равна T_g, то можно определить степень конверсии, при которой система перейдет в стеклообразное состояние, что приведет к запределиванию процесса.

Полное превращение стирола при инициированной полимеризации при температурах выше 90 °C может не достигаться из-за полного выгорания инициатора. Этот случай был исследован теоретически Тобольским с сотр. [117] и экспериментально в работах [118, 119].

О возможной зависимости скорости распада инициаторов и эффективности инициирования от вязкости среды говорилось выше. Такие данные для полистирола (т. е. сравнение скорости распада перекиси в растворителе и растворе полистирола) были опубликованы уже в конце 50-х годов [120, 121]. В табл. I.10 приведены данные о кинетике распада ДАМК в вязких растворах полистирола в бензоле, заимствованные из работы [12].

Таблица I.10. **Кинетика распада ДАМК в растворах полистирола в бензоле при 71 °C**

Вязкость, Па · с	0,0340 *	0,8	26,8	90,5	128,0	193,0	290,0
$k_и \cdot 10^5$, $с^{-1}$	5,68	5,53	5,00	4,06	4,57	4,17	3,70
Вязкость, Па · с	0,0340	4,2	13,6	55,0	103,0	—	—
Эффективность	0,413	0,365	0,332	0,332	0,288	—	—

* Для C_6H_6.

Анализ кинетики распада инициаторов в вязких средах заставляет ввести понятия о микро- и макровязкости в растворах полимеров. Эти понятия тождественны для раствора низкомолекулярного вещества. В работе [122] изучали кинетику распада ДАМК в смеси диметилформамида с глицерином.

При возрастании вязкости системы от 0,06 до 2,0 Па·с константа скорости распада ДАМК уменьшилась от $5{,}44 \cdot 10^{-5}$ до $1{,}27 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$, т. е. в 4 раза. В то же время в бензольных растворах полистирола увеличение вязкости на 5 порядков приводило к снижению константы скорости распада лишь на 40%. Правда, следует отметить, что, по данным других авторов, и при распаде ДАМК константа скорости распада не изменялась с ростом вязкости, а уменьшалась только эффективность инициирования [123].

Изменение параметров инициирования с возрастанием вязкости среды, возможно, позволяет объяснить, почему на стадии гель-эффекта константа скорости обрыва цепи переходит в диффузионную область уже в начале полимеризации, а автоускорение процесса наблюдается лишь при степени конверсии 10—30%. Компенсирующим фактором может быть уменьшение скорости инициирования. Поскольку скорость полимеризации есть функция $W_и^{1/2}/k_{об}^{1/2}$, то расчет показывает возможность постоянства скорости на некотором участке кинетической кривой.

Анализ соотношений между микро- и макровязкостью в полимерных растворах основан на определении коэффициентов диффузии. Обычно принимается, что макровязкость сильно возрастает с увеличением концентрации полимера. Микровязкость изменяется в значительно меньшей степени. Тагер [124] показала, что между микро- и макровязкостью и соответствующими энергиями активации вообще нет корреляции.

Экспериментально измерить коэффициенты диффузии в полимерном растворе можно несколькими методами [125, 126]. Чалых и Васенин использовали для этой цели метод многолучевой интерференции, позволяющий определить инкремент показателя преломления на одну полосу интерференционной картины и, таким образом, следить за динамикой процесса диффузии растворителя в полимер. Определив независимым путем значения коэффициента преломления как функции состава системы полимер — растворитель, они смогли перейти от кривой распределения показателя преломления к кривой распределения концентраций по координате диффузии [127].

Коэффициенты взаимодиффузии рассчитывали по методу Матано — Больцмана. Полученное значение при 25 °C (система полистирол — бензол) не зависело от молекулярного веса полимера в интервале $2 \cdot 10^4$—$1 \cdot 10^5$. С увеличением концентрации полимера коэффициент самодиффузии сначала увеличивался и достигал максимальной величины при Φ_m (объемная доля растворителя) 0,5—0,7, затем падал и принимал минимальное значение для чистого полимера.

В чистом растворителе коэффициент взаимодиффузии равен 10^{-7} $см^2/с$, коэффициент односторонней диффузии (поток вещества на единицу поверхности раздела фаз) — 10^{-5} $см^2/с$. Наиболее сильно последнее значение изменяется при $\Phi_m = 0$—$0{,}3$. Связь коэффициента односторонней диффузии с вязкостью дается уравнением Эйнштейна — Стокса [уравнение (I.50)].

Теоретическая формула для расчета коэффициента самодиффузии мономера в полимер как функция объемной доли полимера в растворе предложена в работе [128]:

$$D_m = D_{m_0} \exp\left\{B_d \beta' \Phi_m / \left(V_f^2 + V_f \beta' \Phi_m\right)\right\} \qquad (I.57)$$

где D_{m_0} — коэффициент диффузии в чистый полимер; B_d — параметр из уравнения, предложенного в работе [129]; V_f — свободный объем чистого полимера; β' — инкремент свободного объема для пенентранта (в данном случае мономера); Φ_m — объемная доля растворителя.

Ценность предложенного уравнения была подтверждена в исследованиях диффузии в системах: полиметилметакрилат — растворитель, полиизобутилен — растворитель выше температуры стеклования системы [130].

Для системы полистирол — стирол в принципе можно использовать данные, полученные Чалых и Васениным для системы полистирол — бензол [127]. Хотя экспериментальные данные о зависимости $\lg D_m$ от Φ_m были получены только в интервале температур 20—50 °C, можно предположить, что градиент линейного изменения $\lg D_m$ не зависит от температуры.

В диффузионной области значения константы скорости роста цепи и передачи цепи на мономер должны быть пропорциональны коэффициенту диффузии в соответствии с уравнением Рабиновича [уравнение (I.53)].

Диффузионная константа скорости обрыва цепей $k_{об}$ в соответствии с этой концепцией должна быть пропорциональна коэффициенту диффузии макрорадикалов. В высоковязкой среде коэффициент диффузии согласно уравнению Эйнштейна — Стокса обратно пропорционален вязкости системы. Теоретическое выражение для расчета коэффициента диффузии полимерных цепей предложил Бюхе на основании теории свободного объема:

$$D_{п} = C/\eta = (\Phi_0 \delta^2/6N^*) \exp\left(-\beta^* V^*/V_f^{\bullet}\right) \quad (I.58)$$

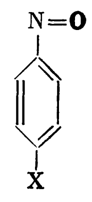
где V^* — критическое значение свободного объема для перемещения сегмента; Φ_0 — частота перемещения; δ — расстояние; N^* — число сегментов; $\beta^* = 1$; V_f — свободный объем компонентов.

Свободный объем компонентов $V_f^{\bullet}$ рассчитывается по закону аддитивности:

$$V_f' = \{0{,}025 + \alpha_p (T - T_g (пол))\} \alpha + \{0{,}025 + \alpha_М' (T - T_g (мон))\} (1 - \alpha) \quad (I.59)$$

Шульц, Норриш и др., давшие первоначальное объяснение природы гель-эффекта, предполагали, что стационарность по радикалам в течение всего процесса полимеризации в массе сохраняется. Отсюда, в частности, вытекает, что поскольку константа обрыва для стирола примерно в 2 раза больше, чем для метилметакрилата, то гель-эффект при полимеризации стирола в массе должен быть выражен сильнее. На самом деле наблюдается противоположная картина.

Для того чтобы исключить это противоречие Барнет с сотр. [131] предположили, что концентрация радикалов при полимеризации увеличивается. Для регистрации макрорадикалов в вязких средах неоднократно использовали метод ЭПР. Непосредственно измерить концентрацию макрорадикалов при полимеризации стирола не удается из-за малого времени их жизни. Тюдеш и др. [132] показали, что в принципе можно измерить концентрацию вторичных (промежуточных) радикалов, образующихся при взаимодействии полимерных радикалов с ароматическими нитрозосоединениями типа



Концентрация промежуточного продукта как функция времени имеет максимум. Расчеты и эксперимент, проведенный авторами, показали, что таким путем можно получить концентрации, достаточные для регистрации на существующих спектрофотометрах.

Суспензионная полимеризация

При проведении полимеризации стирола в массе в промышленном масштабе возникает ряд принципиальных трудностей, связанных с регулированием температурного режима и отводом тепла от высоковязкой реакционной массы. Эти особенности процесса полимеризации в массе накладывают ряд ограничений на выбор температурного режима. Например, практически невозможно вести полимеризацию в изотермическом режиме до глубоких степеней превращения мономера. Наличие градиента температур неминуемо приводит к расширению МВР продукта (см. гл. III). Практически при непрерывном способе полимеризации стирола в массе удается получить продукт с параметром распределения $\overline{M}_w/\overline{M}_n \geqslant 3{,}5$.

Эти особенности процесса полимеризации в массе привели к тому, что во многих учебниках и других изданиях появились тезисы о бесперспективности и моральном устаревании процессов радикальной полимеризации в массе и о вытеснении их другими процессами, прежде всего процессами полимеризации в водных эмульсиях.

На самом деле это не так. Полимеризация в массе является наиболее экономичным технологическим способом получения полимеров, и уже одно это определяет перспективность процесса. Возможности управления этим процессом еще далеко не исчерпаны.

Полимеризация в водных эмульсиях — конкурирующий технологический процесс, который развивается параллельно с полимеризацией в массе. Он основан на малой растворимости виниловых и диеновых мономеров в воде и на нейтральности последней в реакциях радикальной полимеризации. В ряде случаев (особенно при синтезе каучуков) эмульсионные системы оказались намного эффективнее, чем способы полимеризации в массе и растворителях. В других случаях, как например, при полимеризации стирола, водные эмульсии используются для получения продукта специальных марок главным образом пенополистирола.

Идея проведения полимеризации в водной фазе была впервые выдвинута в 1910 г. Аналогом для нее послужило образование каучука в природных условиях, где его получают в виде водной эмульсии. Исследователям показалось заманчивым использовать подобный метод в синтезе полимеров, поскольку здесь не требовалось применения высоких температур и давлений, т. е. экстремальных условий. На ранней стадии в качестве стабилизаторов суспензии использовались гидрофильные коллоиды природного происхождения — желатин, молоко и др. [133].

В дальнейшем произошло разделение процессов полимеризации в водных эмульсиях на две группы.

В одном случае применяли инициаторы, растворимые только в мономере, а в качестве стабилизаторов эмульсии — гидрофильные коллоиды, поливиниловый спирт, а также неорганические соединения — карбонаты, сульфаты, силикаты, фосфаты, магнезию, тальк и др. Подобные системы в соотношении стирол — вода от

1 : 1 до 1 : 10 при интенсивном перемешивании образуют дисперсию капель стирола в воде. Размер сфер в зависимости от интенсивности перемешивания составляет от 0,01 до 1 см при весьма узком распределении по размерам.

Такого рода системы получили название суспензионных. По мере протекания полимеризации размер капель остается более или менее постоянным, из-за образования полимера они становятся все более вязкими и наконец затвердевают, поскольку температура процесса обычно ниже T_g.

В другом случае эмульсию мономера готовили, используя поверхностно-активные вещества и водорастворимые инициаторы. Получающаяся система намного сложнее суспензионной, она содержит мономер, распределенный в воде, каплях (суспензии мономера) и мицеллах.

Сравнивая кинетические закономерности протекания процесса полимеризации в суспензии и эмульсии с полимеризацией в массе, легко убедиться, что суспензионная полимеризация весьма схожа с процессом полимеризации в массе, в то время как эмульсионная существенно отличается.

Суспензию можно рассматривать как систему микрореакторов, в каждом из которых протекает полимеризация в массе. На ранней стадии процесса размер капель является динамической, а не статической величиной. Вследствие этого инициатор, вводимый в систему, быстро и равномерно распределяется по всем каплям мономера. По мере возрастания вязкости глобул в ходе полимеризации массообмен между каплями должен затрудняться и затем полностью прекращаться. Наиболее ответственным моментом при суспензионной полимеризации стирола считается достижение степени конверсии мономера 20—40%, когда глобулы очень легко слипаются, образуя плотную массу. В этом случае теплоотвод от реакционной массы резко ухудшается, происходит быстрый ее разогрев из-за неконтролируемого увеличения скорости процесса.

Избежать этого можно, используя специальные добавки для повышения межфазного натяжения. Для этой цели применяют электролиты, уравнивают плотность глобул при степени конверсии 20—40% с плотностью среды, растворяя в ней соли, повышают вязкость среды.

В целом изучению механизма суспензионной полимеризации вообще и стирола в частности посвящено сравнительно небольшое число работ. Кинетику суспензионной полимеризации обычно исследуют в дилатометре, оборудованном магнитной мешалкой. Такой метод позволяет достаточно надежно фиксировать кинетику процесса до глубины превращения мономера примерно 40%. В работе [134] предложена иная методика, основанная на автоматическом добавлении воды в систему для поддержания постоянной температуры полимеризации. После соответствующей калибровки этим способом также можно фиксировать кинетическую кривую процесса, но при непрерывном разбавлении системы.

Из последних исследований в области суспензионной полимеризации следует отметить работы Хоффа с сотр. [135, 136], которые исследовали влияние коллоида, скорости перемешивания и геометрических размеров реакционного сосуда на размер частиц при полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата. Ими предложено следующее эмпирическое уравнение для определения размера исходных глобул:

$$\lg L_0 = \alpha_n D n + b_n \lg n + b_D D \lg D + b_\eta \lg \eta \qquad (I.60)$$

где L_0 — исходный размер глобул; D — диаметр реакционного сосуда; η — вязкость защитного коллоидного раствора; n — частота вращения мешалки; α, b — константы.

На рис. I.7 показана зависимость исходного размера глобул от частоты вращения мешалки и вязкости защитного коллоида.

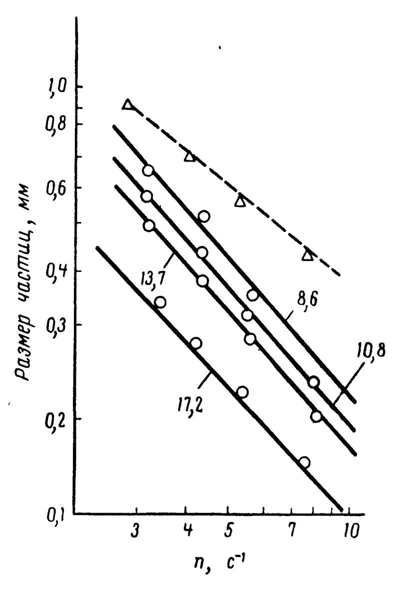


Рис. I.7. Зависимость размера частиц при суспензионной полимеризации от скорости перемешивания, концентрации защитного коллоида и диаметра реакционного сосуда (цифры на кривых — диаметр сосуда в см): Δ — 0,5 г/л ПВС; ○ — 0,20 г/л.

Значения характеристических констант в уравнении (I.60) были определены при температуре 70 °С и концентрации защитного коллоида (поливинилового спирта) 20 г/л:

α_n	b_n	b_D	b_η
—1,47;	—0,83 (для 0,5 г/л ПВС)	—0,94	—0,58

Показано также, что при увеличении концентрации защитного коллоида при полимеризации стирола в системе возрастает количество образующегося эмульсионного продукта. При использовании ПВС добавка 10 г/л приводила к тому, что около 50% продукта получалось в виде эмульсии. Очевидно, что использование твердых неорганических стабилизаторов суспензии позволяет избежать образования эмульсионного полимера.

В обзоре Марка [133] было высказано предположение о том, что при значительном уменьшении размеров частиц суспензии можно ожидать увеличения скорости полимеризации. Подробно этот вопрос исследован в работе Иванчева с сотр. [137]. Им удалось показать, что при больших скоростях перемешивания скорость полимеризации стирола в суспензии возрастает. Условия эксперимента были таковы, что равномерное перемешивание в дилатометре достигалось только при $n \geqslant 240$ об/мин. Соотношение фаз 1 : 4, температура 60 °С, стабилизатор — полиметакриловая кислота, инициаторы —

перекись бензоила и перекись дибутирила. Вязкость полимера не зависела от скорости перемешивания и совпадала с вязкостью при полимеризации в массе при тех же условиях.

Анализ полученных результатов позволил авторам сделать вывод, что при увеличении скорости перемешивания скорость инициирования возрастала. При полимеризации в присутствии перекиси бензоила получены следующие результаты

	$w_и \cdot 10^?$, моль/(л·с)
В массе	2,8
В суспензии ($n \approx 240$ об/мин)	3,7
В суспензии ($n \approx 500$ об/мин)	6,2

Авторы рассмотрели две причины, позволяющие объяснить увеличение скорости инициирования: рост скорости разложения перекиси на поверхности раздела фаз и рост эффективности инициирования. Для проверки этого предположения проводили разложение обеих перекисей в гомогенном растворе и эмульсии этилбензола в воде. Показано, что при частоте вращения мешалки дилатометра, равной 520 об/мин, константа распада перекиси возрастала по сравнению с гомогенными условиями в 1,2 раза.

Отсюда можно сделать вывод, что оба перечисленных выше фактора обусловливают повышение скорости инициирования при увеличении удельной поверхности раздела фаз.

Эмульсионная полимеризация

В производстве полистирола эмульсионный метод ведения полимеризации не получил такого развития, как полимеризация в массе или суспензии. Это обусловлено тем, что при эмульсионной полимеризации получают продукт слишком высокого молекулярного веса. Чаще всего для последующей переработки его необходимо вальцевать либо каким-то другим методом снижать его молекулярный вес. Основное направление его применения — получение полупродукта для последующего производства пенополистирола прессовым методом.

Формулируя особенности эмульсионной полимеризации, Медведев [138] подчеркивал два фактора: а) полимеризация протекает в частицах столь малого размера (ср. с суспензионным процессом), что уже одно это влияет на механизм и соответственно кинетику процесса; б) зона раздела между полярной (вода) и слабополярной (мономер) фазами размыта, что способствует одновременному протеканию как радикальных, так и ионных процессов.

Учитывая, что физико-химические свойства поверхности раздела фаз существенно зависят от природы эмульгатора, Медведев считал целесообразным рассматривать раздельно две группы процессов:

1) процессы, протекающие в присутствии ионных эмульгаторов;
2) процессы, протекающие в присутствии неионных эмульгаторов.

Процессы, относящиеся к первой группе, т. е. полимеризация в присутствии водных растворов мыл, имеющих мицеллярное строение, оказались наиболее изученными, причем стирол часто использовался в качестве модельного мономера. Именно исследование эмульсионной полимеризации стирола в присутствии ионных эмульгаторов и водорастворимых инициаторов (персульфата калия), предпринятое Харкинсом [139] (и независимо от него Юрженко [140]), легло в основу первой количественной теории полимеризации в водной эмульсии, разработанной Эвартом * и Смитом [141].

Специфические особенности стирола, накладывающие сильный отпечаток на механизм и кинетику процесса и отличающие его поведение от поведения таких мономеров, как винилацетат, метилметакрилат и акрилонитрил, это растворимость в воде и активность радикалов. Так, растворимость в воде при 45 °С составляет:

Мономер	Стирол	Метилметакрилат	Винилацетат	Акрилонитрил
Растворимость, вес. %	$4 \cdot 10^{-2}$	1,5	3,5	5,8

В теории Харкинса — Эварта — Смита постулируется следующая физическая картина процесса.

Первичные радикалы, образующиеся при распаде инициатора, диффундируют главным образом в мицеллы, где и инициируют полимеризацию. Число капель мономера (суспензионных частиц) столь невелико, что возможностью попадания в них радикалов (и, как следствие, протеканием полимеризации в суспензии) можно пренебречь.

В то же время диффузия мономера из этих капель через водную фазу в мицеллы протекает все время с настолько высокой скоростью, что процесс полимеризации в мицеллах лимитируется кинетикой роста цепи (а не диффузией) и в течение значительного времени скорость полимеризации постоянна и не зависит от конверсии мономера.

По мере накопления полимера мицеллы превращаются в латексные частицы, окруженные адсорбированным слоем мыла. Размеры латексных частиц растут с конверсией, но число их остается постоянным, так как полимеризация протекает независимо в каждой частице.

Мицеллы присутствуют только на начальной стадии процесса, после короткого времени зарождение латексных частиц прекращается, и все мицеллярное мыло переходит в адсорбционные слои на поверхности латексных частиц. Этому моменту соответствует протекание полимеризации стирола до конверсии, равной нескольким процентам.

На конечной стадии процесса (обычно при конверсии мономера > 40%) суспензионные капли мономера исчезают (исчерпываются), и скорость процесса становится зависимой от общей остаточной концентрации мономера в системе.

---

* В некоторых переводах фигурирует как Иварт. Неустановившейся традиции в транскрипции написания мы обязаны также существованию Бемфорда, Бэмфорда и Бамфорда, Дейнтона, Дейтона и Дайнтона, Тунга и Танга и т. п.

В целом, если сравнивать кинетику полимеризации стирола в массе (суспензии, растворе) и эмульсии, то оказывается, что эмульсионный процесс при одинаковой температуре и концентрации инициатора протекает с большей абсолютной скоростью и приводит к образованию продукта с большим молекулярным весом. При этом добавка эмульгатора в реакционную систему при полимеризации в массе увеличивает только индукционный период, при полимеризации в эмульсии — увеличивает и скорость, и молекулярный вес (табл. I.11).

Таблица I.11. **Влияние эмульгатора на протекание процесса полимеризации в массе и эмульсии [142]**

Концентрация инициатора, моль/л	Концентрация эмульгатора, г/100 мл	Скорость полимеризации, моль/(л·с)	Индукционный период, мин	$\overline{P}_n$
Полимеризация в массе				
0,0182	0	1,2	27	230
0,0182	0,85	1,2	25	240
0,0182	10,04	1,1	74	240
Полимеризация в эмульсии				
0,15	0,2	1,3	—	780
0,15	0,7	3,9	—	1280
0,15	1,5	6,4	—	3620

Смит и Эварт разработали кинетическую схему, основанную на допущении, что скорость гибели радикалов в латексной частице в результате соединения намного больше скоростей диффузии радикалов в частицу и из нее. Это означает, что в каждый данный момент времени в частице будет находиться или один радикал или ни одного. В среднем рост радикалов произойдет в половине имеющихся частиц, и скорость полимеризации будет описываться уравнением

$$-\frac{dM}{dt}=k_p\,[M]\,(N/2) \qquad (I.61)$$

где N — число латексных частиц.

Для стадии, когда число латексных частиц становится постоянным и скорость диффузии радикалов в частицы равна скорости их гибели в результате соединения двух радикалов, связь между N и начальными концентрациями эмульгатора и инициатора дается уравнением

$$N=A\,(W_и/\mu)^{0,4}\,(a_S S)^{0,6} \qquad (I.62)$$

где A — числовой множитель, равный 0,53, если радикалы диффундируют только в мицеллы, и 0,37, если диффузия происходит одновременно в мицеллы и латексные частицы (экспериментально было найдено значение $A = 0,4$); $W_и$ — скорость образования радикалов ($W_и = k_g$ [И]); μ — скорость роста объема латексных частиц; a_S — поверхность, занятая одной молекулой эмульгатора; S — общее число молекул эмульгатора; $a_S S$ — общая поверхность латексных частиц (или, если отнести к 1 см³, то a_S — площадь, занимаемая 1 г эмульгатора, S — концентрация эмульгатора в г/см³).

Дальнейшее развитие эта теория получила в работах Хоуварда (или Хаварда) — [143], Герренса [144], Ван дер Гоффа [145] и др.

Строгое математическое решение стационарного уравнения для скорости изменения числа частиц, содержащих радикалы, было дано Стокмайером с применением функций Бесселя:

$$z=\frac{\overline{n}}{a/4}; \qquad a=4\,(W_и/2k_{об})^{1/2}\,N_A\cdot v_л \qquad (I.63)$$

где z — фактор дробности, которым определяется степень разделения реакционной системы на большое число независимых (дискретных) частиц. При $z = 1$ вся реакционная система представляет собой одну «частицу», и процесс протекает по обычным закономерностям радикальной полимеризации, $\overline{n}$ — среднее число радикалов в одной частице, N_A — число Авогадро, $v_л$ — объем латексной частицы.

Исследование рядов бесселевых функций первого рода нулевого и первого порядка по аргументу (a) показало, что при $a > 10$ система адекватна полимеризации в растворе. При $a \leqslant 0,1$ значение $\overline{n}$ совпадает с данными теории Смита — Эварта ($\overline{n} = 1/2$).

В дальнейшем множество исследований было направлено на подтверждение теории. Подробное рассмотрение результатов дано в обзорах [144] и [145].

Применение теории ограничено рядом условий, например:

1) кривая зависимости скорости полимеризации от глубины превращения должна быть линейна;

2) изменение числа размеров частиц не учитывается;

3) влияние поверхностного натяжения на диффузию не рассматривается.

Поэтому делались и делаются многочисленные попытки дополнить теорию.

Ван дер Гофф показал, что скорость роста частиц может быть выражена уравнением

$$\mu=\frac{\Delta V}{\Delta t}=kD^n \qquad (I.64)$$

где D — диаметр частицы; n зависит от размера частиц.

С увеличением размера частиц скорость полимеризации и $\overline{P}_n$ должны возрастать, так как время жизни радикала будет увеличиваться.

При постоянном числе частиц скорость полимеризации не зависит от концентрации инициатора. При увеличении числа частиц выше 10^{14} см$^{-3}$ скорость полимеризации линейно уменьшается. Это связано с тем, что поверхность частицы при этом уменьшается и снижается скорость диффузии мономера в расчете на одну частицу.

Скорость полимеризации, как это и предсказывает теория, мала при концентрации мицелл ниже критического значения и резко увеличивается при превышении его (рис. I.8).

Авторы работы [146] воспроизвели эксперимент по эмульсионной полимеризации стирола с персульфатом калия и лаурилсульфатом натрия (эмульгатор) в тщательно обескислороженной среде. Измеряли конверсию мономера (гравиметрически), среднюю степень полимеризации (вязкостным методом), число полимерных частиц (из конверсии и среднего объема, определенного по снимкам, полученным электронной микроскопией), содержание мономера в латексных частицах. Найдено, что число частиц, рассчитанное согласно теории Смита — Эварта, в 2 раза превышает экспериментальные значения.



Рис. I.8. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации стирола от концентрации мицелл.

Анализируя причины расхождения, авторы нашли, что полученные ими результаты можно интерпретировать так: инициирование полимеризации легче происходит в латексных частицах, чем в мицеллах. Для учета затрудненности инициирования в мицеллах предложен новый параметр ε. Для предельного случая, когда $\varepsilon N/S \gg 1$, $\varepsilon = 1{,}68 \cdot 10^5$. Определенное из экспериментальной зависимости $N = f(S)$ значение $\varepsilon = 1{,}28 \cdot 10^5$.

Медведев приходит к выводу, что, хотя мицеллы эмульгатора с растворенным в них мономером и латексные частицы на начальной стадии процесса термодинамически устойчивы, образование полимера в них после диффузии радикалов нарушает эту устойчивость. Это приводит к тому, что частицы ведут себя, подобно молекулярным роям. Адсорбционные слои молекул эмульгатора на поверхности латексных частиц образуются из большого количества (40—100) первичных мицелл.

Латексные частицы более устойчивы, но их адсорбционные слои способны к межфазному обмену.

Далее Медведев подчеркивает, что в основе теории лежит исследование частного случая полимеризации стирола в присутствии персульфата. Он приводит экспериментальные данные для стирола (рис. I.9), согласно которым диаметр частиц растет во времени, их количество резко снижается, а общая поверхность остается постоянной.

Теория не учитывает зависимости реакций инициирования от физико-химических свойств поверхности латексных частиц (снижение активационного барьера, зависимость $W_и$ от природы эмульгатора и pH среды). Ранее в разделе, посвященном суспензионной полимеризации, уже отмечалось, что в эмульсиях распад инициаторов на свободные радикалы происходит быстрее, чем в растворах.

Новая концепция эмульсионной полимеризации подчеркивает роль эмульгатора. Предполагается, что весь процесс полимеризации сосредоточивается вблизи поверхности раздела фаз в зоне мономолекулярных слоев эмульгатора. Ширина этих слоев до момента исчезновения эмульгатора остается постоянной, определяя постоянство скорости полимеризации.

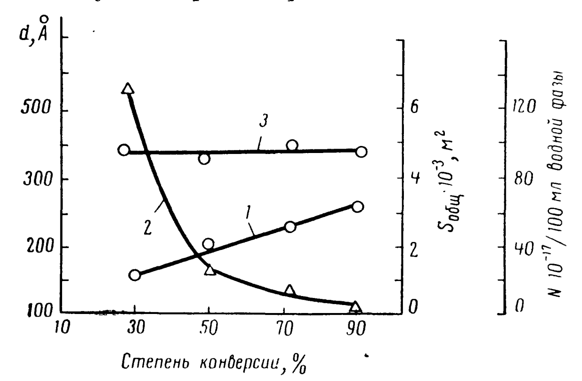


Рис. I.9. Зависимость размера (*1*) числа латексных частиц (*2*) и общей поверхности латексных частиц (*3*) от степени конверсии.

Учитывая межфазное взаимодействие между отдельными латексными частицами (т. е. полностью отказываясь от постулата о дискретности системы), Медведев вводит усреднение протекающих процессов по общему количеству мыла в системе и рассматривает эмульсионную полимеризацию как гомогенный процесс.

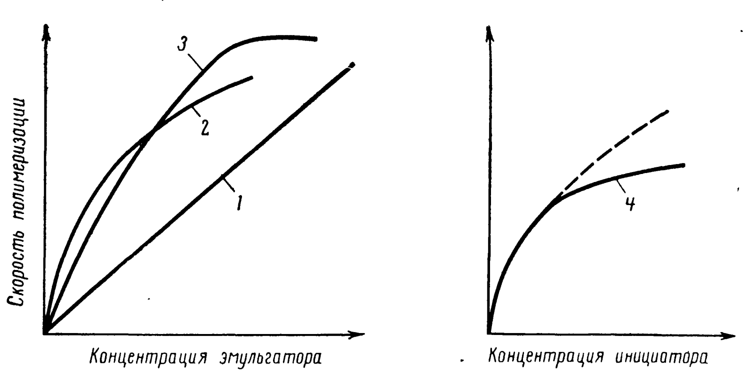


Рис. I.10. Зависимость общей скорости эмульсионной полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора:

1 — маслорастворимый инициатор; *2* — водорастворимый инициатор; *3* — большая концентрация маслорастворимого инициатора; *4* — малая концентрация инициатора.

Схематически зависимость общей скорости полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора представлена на рис. I.10.

Кривая *1* характеризует процессы, протекающие в присутствии маслорастворимых инициаторов, которые поступают в частицы одновременно с мономером. В этом случае скорость полимеризации $\Delta q_э/\Delta t$ равна

$$\frac{\Delta q_э}{\Delta t}=k_1[И]^{1/2}\,[S]\,[M] \qquad (I.65)$$

где $q_э$ — количество полимера, отнесенное к единице водной фазы; [И] — концентрация инициатора в зоне пограничных слоев; [S] — концентрация эмульгатора в водной фазе; [М] — концентрация мономера в эффективном объеме (т. е. поверхностном слое) латексных частиц.

Средняя степень полимеризации выражается уравнением

$$\overline{P}_n=k_1[M]/[И]^{1/2} \qquad (I.66)$$

В этом случае поверхность латексных частиц не полностью покрыта мономолекулярным слоем из молекул эмульгатора.

При больших концентрациях эмульгатора на поверхности латексных частиц образуются полимолекулярные слои детергента. В этом случае скорость полимеризации перестает зависеть от концентрации эмульгатора (кривая *3*).

Скорость полимеризации в случае растворения инициатора в воде описывается кривой *2*. При этом

$$\frac{\Delta q_э}{\Delta t}=k_1[И]^{1/2}\,[S]^{1/2}[M] \qquad (I.67)$$

а степень полимеризации

$$\overline{P}_n=k_2^1\frac{[S]^{1/2}\,[M]}{[И]^{1/2}} \qquad (I.68)$$

При увеличении начальной концентрации инициатора начинает играть роль реакция обрыва цепей на первичных радикалах, и скорость полимеризации перестает зависеть от концентрации инициатора.

Гардон [147] рассматривал модель эмульсионной полимеризации, предложенную Медведевым, как частный случай общей теории, когда рост цепи контролируется диффузией мономера изнутри латексных частиц к поверхности.

Модельной системой и в этом случае являлась полимеризация стирола. Предполагается, что все реагенты вводятся одновременно в начале реакции, температура постоянна, инициатор растворим только в водной фазе. Концентрация эмульгатора выше критической, все радикалы адсорбируются из водной фазы. Скорость полимеризации не лимитируется диффузией мономера в частицы. Полимер хорошо растворим в мономере и нерастворим в воде.

Рассматриваются три стадии процесса: зарождение латексных частиц (I), рост частиц при постоянном их количестве (II) и стадия завершения реакции, когда капли мономера исчезают (III).

Постулируется, что на стадии I общая поверхность мицелл и латексных частиц в 1 мл постоянна и равна $S_л$. Мицеллы мыла

могут разрушаться по двум механизмам: при попадании в них радикала и за счет адсорбции мыла из мицелл в растущие латексные частицы.

Когда общая поверхность латексных частиц в 1 мл воды становится равной S, это означает, что мицелл больше нет, зарождение латексных частиц прекращается и реакция переходит в стадию II.

На стадии I скорость образования латексных частиц (dN_t/dt) можно определить следующим образом: R — число радикалов, образующихся в 1 мл воды в 1 с, равно

$$R=2N_Ak_g\,[И] \qquad (I.69)$$

Значение R постоянно на всем протяжении стадии I.

С учетом ранее принятых обозначений $S_л$ равна

$$S_л=N_Aa_S\,[S] \qquad (I.70)$$

Если в 1 мл воды присутствует n_i латексных частиц радиусом r_i, то общая их поверхность равна $4\pi\sum n_i r_i^2$.

Скорость образования частиц (за счет поступления радикалов в мицеллы) определяется уравнением

$$dN_t/dt=R\left[1-(4\pi/S)\left(\sum n_i r_i^2\right)_t\right] \qquad (I.71)$$

Если скорость диффузии мономера в латексные частицы намного больше скорости полимеризации, то частицы будут находиться в равновесии с водной фазой. Равновесная объемная доля мономера при насыщении (Φ_m) не зависит от размера частиц и конверсии. Для стирола она равна 0,6.

Поскольку объем частиц увеличивается во времени, конверсию α удобно выразить через объем полимера. Объем латексных частиц в 1 мл воды равен $\alpha/(1-\Phi_m)$. Обозначив мольный объем мономера через $V_М$, плотности мономера и полимера соответственно через $\rho_М$ и $\rho_П$, получим скорость реакции на стадиях I и II:

$$d\alpha/dt=(k_р/N_A)(\rho_М/\rho_П)\,N_t\Phi_m \qquad (I.72)$$

Для решения уравнения (I.72) нужно учесть скорость роста объема латексных частиц (μ — в уравнении Смита — Эварта):

$$\mu=d\,(r^3)/dt=(3/4\pi)\,(k_р/N_A)\,(\rho_М/\rho_П)\,\Phi_m\,(1-\Phi_m) \qquad (I.73)$$

Значение параметра π для стирола при 55 °С равно $7{,}5\cdot10^{-20}$ мл/с.

Зарождение частиц прекращается по исчерпании мицеллярного мыла, т. е. $4\mu\sum n_i r_i^2=S$; при этом $\alpha=\alpha_{кр}$. Критические значения даются следующими уравнениями:

$$r_{кр}=1{,}05\,(m/b)^{0{,}333}\,(\rho_М/\rho_П)^{0{,}333}S^{-0{,}2}\,(\mu/R)^{0{,}133} \qquad (I.74)$$

$$\alpha_{кр}=0{,}209S^{1/2}\,(\mu/R)^{0{,}2}\,(1-\Phi_m) \qquad (I.75)$$

где m/b — отношение объемов фаз мономер/вода.

Число частиц N определяется уравнением, эквивалентным уравнению (I.62), однако μ в данной теории определяется независимыми параметрами.

Теоретически и экспериментально вычисленные значения хорошо совпали для опытов, проведенных в интервале температур 40—70 °С и при отношении m/b, равном от 20 : 80 до 40 : 60. Найдено, что в системе с 0,7% лаурилсульфата натрия (эмульгатор), 0,2% персульфата калия и 10% стирола при 40 °С стадия I заканчивалась при $\alpha = 3\%$.

Стадия II описывается моделью Смита — Эварта и завершается при конверсии стирола 45%. Скорость полимеризации постоянна. Подставляя в уравнение (I.72) значение 0,5 (среднее число радикалов на одну частицу) и N из уравнения (I.62) с коэффициентом 0,208, получаем:

$$d\alpha/dt = \text{const} = 0{,}185\,(k_p \Phi_m S \rho_M/\rho_П N_A)^{0,6}\,[R\,(1-\Phi_m)]^{0,4} \qquad (I.76)$$

При мгновенном обрыве каждая цепь растет в течение среднего времени, равного N/R. Следовательно молекулярный вес будет постоянен

$$\overline{M}_n = k_p \Phi_m N \rho_m/R = 0{,}318\,[N_A \rho_П\,(1-\Phi_m)]^{0,4}\,(\rho_M k_p \Phi_m S/R)^{0,6} \qquad (I.77)$$

Для стирола теоретическое значение $\overline{P}_n$ хорошо совпадает с экспериментальным, полученным при высоких конверсиях.

Модель Смита и Эварта для стадии II справедлива в том случае, когда число частиц велико, а объем частиц мал. На самом деле скорость обрыва должна быть функцией объема частиц, и стационарное состояние не устанавливается.

Скорость обрыва при гомогенной полимеризации

$$d\,[R]/dt = 2k_g\,[И] - k_{c}\,[R]^2$$

Изменение числа радикалов в одной частице {R}, мольная концентрация которых равна $\{R\}/N_A V_i$, будет равно скорости их поступления в частицы (R/N) минус скорость обрыва ($k_{об}\{R\}/N_A V_i$) ({R})—1):

$$d\,\{R\}/dt = R/N - (k_{об}/N_A V_i)\,\{R\}\,(\{R\}-1) \qquad (I.78)$$

где V_i — среднечисловой объем частиц

$$V_i = \alpha/N\,(1-\Phi_m) \qquad (I.79)$$

Из этих уравнений следует, что {R} должно увеличиваться во времени, $d\alpha/dt$ тоже не постоянна (кривая на графике конверсия — время выгнута к оси времени). Можно рассчитать распределение радикалов среди частиц. Поскольку скорость роста пропорциональна числу радикалов, то распределение частиц по размерам должно расширяться с увеличением конверсии. Это подтверждается экспериментально.

На стадии III объемная доля мономера ($\Phi_{эф}$) в частицах будет уменьшаться во времени, так как равновесие нарушается. Одновременно из-за увеличения вязкости должно наблюдаться снижение значения $k_{об}$. Для вычисления молекулярного веса на стадии III предложена формула

$$\overline{M}_n = (2\rho_П N_A/R)\,(\alpha/t) \qquad (I.80)$$

Предложенная теория объясняет наблюдаемое отклонение от модели Смита — Эварта, исходя из допущения, что число радикалов, приходящееся на одну латексную частицу, больше 0,5.

Из неионных эмульгаторов наибольший интерес представляют полиоксиэтилированные поверхностно-активные вещества, широко применяющиеся в качестве моющих средств. Соотношение между гидрофильными и гидрофобными участками цепей в молекулах эмульгатора можно варьировать в широких пределах.

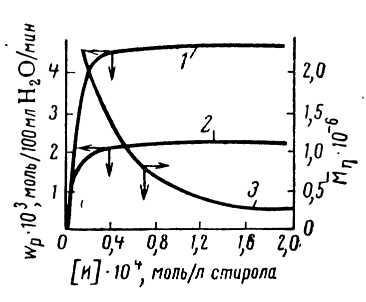


Рис. I.11. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации (*1*, *2*) и молекулярного веса (*3*) от концентрации ДАМК. Концентрация эмульгатора:
1 — 36,4·10⁻⁴, *2* — 1,82×10⁻⁴ моль/100 мл водной фазы.

При использовании эмульгаторов этой группы средний размер исходных латексных частиц в несколько раз больше, чем для ионных эмульгаторов. В ходе полимеризации размер частиц не меняется, что свидетельствует о протекании процесса в объеме дискретных латексных частиц.

Зависимость скорости полимеризации стирола и молекулярного веса продукта от концентрации инициатора и эмульгатора показана на рис. I.11 (инициатор ДАМК растворим в мономере).

По-видимому, распад инициатора происходит в поверхностном слое ($E_{эм}$ = 61,03 кДж/моль, E_p = 90,3 кДж/моль), что приводит к независимости скорости полимеризации от концентрации инициатора уже при небольших значениях последней. Следовательно, в кинетической схеме можно учитывать только реакцию обрыва растущих цепей при взаимодействии с первичными радикалами.

При расчете скорости полимеризации и молекулярного веса продукта следует учитывать, что процесс протекает параллельно в эмульсионной (латексной) и сплошной фазах. В латексной фазе стационарная концентрация полимерных радикалов будет определяться из уравнения

$$d\,[R\cdot]/dt = k_и\,[\cdot R_0]\,[M] - k_{об}\,[\cdot R_0]\,[R\cdot] = 0$$

$$[R\cdot] = \frac{k_и\,[M]}{k_{об}}$$

Скорость полимеризации в одной и в N частицах соответственно будут определяться уравнением

$$\frac{\Delta q_э}{\Delta t} = \frac{k_p \cdot k_и\,[M]\,\pi D^3}{6k_{об}} \qquad (I.81)$$

и поскольку $N = N_A a_S S/\pi D^2$, то, подставляя, получим:

$$W_э = \frac{k_р k_и [M] D N_A a_S S}{6k_{об}} \qquad (I.82)$$

Среднюю степень полимеризации в латексных частицах можно рассчитать из уравнения

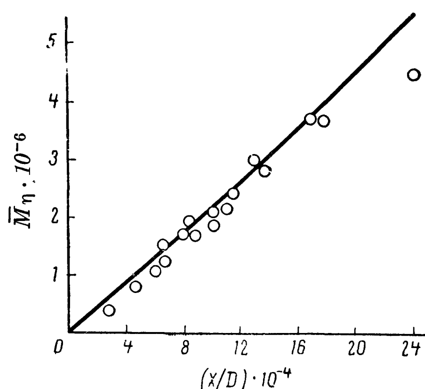


Рис. I.12. Зависимость молекулярного веса полистирола от X/D.

$$\overline{P}_n = \frac{k_р [M]}{k_{об} D \left(\frac{k_g \pi}{k_{об}}\right)^{1/2} [И]^{1/2}} \qquad (I.83)$$

где $k'_{об}$ — константа рекомбинации первичных радикалов.

Если x — отношение скорости полимеризации в латексных частицах к общей скорости процесса, то (при условии, что полимеризация протекает в основном в эмульсии)

$$\overline{M} = k_{эф} \frac{x}{[И]^{1/2} D} \qquad (I.84)$$

Концентрация мономера в латексных частицах постоянна приблизительно до 40%-ной конверсии. Соответственно, скорость процесса на этом участке будет постоянной. Диаметр частиц, как доказано экспериментально, является функцией отношений эмульгатор: мономер, он уменьшается при росте этого соотношения до постоянного значения (около 400 Å при использовании проксанола-228).

Экспериментально установлено, что $\overline{M}_\eta$ действительно обратно пропорционален диаметру частиц согласно уравнению (I.84) (рис. I.12).

При увеличении концентрации эмульгатора симбатно увеличиваются и скорость полимеризации, и молекулярный вес продукта. Ранее это считалось непонятным.

Рост молекулярного веса связан [см. уравнение (I.83)] с увеличением доли мономера в латексной фазе и с уменьшением размера частиц. Последний фактор приводит к уменьшению числа радикалов в латексной частице (в пределе до 0,5 согласно модели Смита — Эварта) и, как следствие, к увеличению скорости полимеризации.

Ионная полимеризация

Анионная полимеризация

Анионную полимеризацию можно рассматривать как одну из разновидностей кислотно-основного катализатора, где мономер играет роль кислоты, а роль основания — электронодонорные вещества — катализаторы, их комплексы со средой, добавками или мономером [148].

Типичными катализаторами анионной полимеризации являются щелочные металлы, их амиды, органические соединения металлов I—III групп периодической системы, комплексные металлоорганические соединения и другие соединения основного характера.

Особую группу составляют процессы образования живущих полимеров, протекающие на карбанионах.

Хотя в технологическом плане значение анионной полимеризации стирола не столь велико, как радикальной полимеризации, все же эти процессы, безусловно, с большим будущим. Отметим три аспекта, имеющих уже сейчас важное значение.

1. Получение «монодисперсных» полимеров стирола; термин «монодисперсный» взят в кавычки, поскольку из дальнейшего изложения будет ясно, что, строго говоря, это все же полидисперсные полимеры с чрезвычайно узким распределением по длинам цепей (МВР).

Эти полимеры широко используются для калибровки различных типов приборов для анализа МВР, в исследованиях механических и реологических свойств (см. Часть вторую этой монографии).

2. Методами анионной полимеризации осуществляют синтез регулярных блок-сополимеров стирола, имеющих важное техническое значение.

3. Методом анионно-координационной полимеризации получена изотактическая (кристаллическая) модификация полистирола. В свое время перспективы промышленного использования этого продукта были оценены слишком оптимистично, однако они не оправдались. Тем не менее он и сейчас вызывает значительный интерес исследователей.

Механизму анионной полимеризации посвящена фундаментальная монография Шварца, изданная на русском языке в 1971 г., поэтому мы ограничимся кратким суммированием результатов, непосредственно относящихся к полимеризации стирола.

В одной из ранних работ по кинетике полимеризации стирола в растворе аммиака с катализатором — амидом калия [149] было показано, что реакция протекает по трехстадийному механизму:

а) инициирование $K^+ NH_2^- \rightleftarrows K^+ + NH_2^-$:

$$NH_2^- + CH_2{=}\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H_2 \longrightarrow NH_2{-}CH_2\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H^-$$

б) рост цепи на свободных ионах:

$$\cdots{-}CH_2\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H^- + CH_2{=}\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow \cdots{-}CH_2\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H^-$$

в) обрыв цепи (передача цепи на аммиак):

$$\cdots{-}CH_2\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H^- + NH_3 \longrightarrow \cdots{-}CH_2\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H_2 + NH_2^-$$

Скорость полимеризации оказалась пропорциональной квадрату концентрации мономера и корню квадратному из концентрации катализатора, что соответствует предложенному механизму.

Значение $\overline{P}_n$ не зависит от концентрации катализатора и пропорциональна концентрации мономера.

Безобрывная полимеризация стирола с катализатором — комплексом натрий-нафталина в тетрагидрофуране (ТГФ) была продемонстрирована Шварцем в 1956 г. [150].

В реакционной системе, содержащей мономер, который мгновенно смешивается с растущими активными частицами, где полностью исключены все реакции обрыва полимерных цепей, должно, как показал Флори [151], устанавливаться распределение Пуассона по длинам цепей, описываемое следующим аналитическим выражением:

$$P_j = e^{-\gamma}\gamma^{j-1}/(j-1)! \quad (I.85)$$

где j — длина цепи; γ — отношение $[M]_0$/[живущие активные центры], т. е. среднее число мономерных звеньев, приходящееся на один активный центр.

Ширина распределения (j_w/j_n) определяется выражением

$$D = 1 + [\gamma/(\gamma+1)^2] \quad (I.86)$$

При $\gamma = 100$ значение $D = 1{,}01$. При увеличении молекулярного веса оно уменьшается, но, как указывалось в начале главы, измерить такое распределение применяемыми в настоящее время средствами невозможно.

В лабораторных условиях достигнуты значительные успехи в области синтеза однородного полистирола, однако полученные образцы имеют МВР более широкое, чем это предсказывается законом Пуассона.

Из причин, обусловливающих расширение МВР, следует назвать недостаточную очистку системы от примесей. Шварцем дан обзор работ, в которых рассмотрено влияние различных реакций обрыва на МВР живущего полимера.

Для полистирола, полученного анионной полимеризации на бутиллитин в бензоле, предложена следующая формула для расчета молекулярного веса в циклогексане в θ-условиях (34—35 °С):

$$[\eta] = 8{,}4 \cdot 10^{-4}\overline{M}^{0,5}$$

Опубликованы данные [152] о синтезе в подобных условиях образцов полистирола с молекулярным весом до 10^6. Гомогенность нарушается при $\overline{M} < 3 \cdot 10^4$ из-за ассоциации мономера с катализатором. Описана пилотная установка с реактором периодического действия, футерованным стеклом и тефлоном. Для удаления адсорбированной на стенках аппаратуры влаги ее промывали раствором бутиллития. Стирол обрабатывали гидридом кальция, затем ректифицировали в токе специально осушенного аргона, причем отбирали среднюю фракцию (50%). Полимеризацию проводили при 10 °С, чтобы уменьшить скорость побочных реакций.

Полученный продукт имел $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1{,}2$, но стоимость его была очень высока.

Кинетические исследования, в частности определение значений элементарных констант, при анионной полимеризации стирола представляются, по-видимому, более простой задачей, чем при радикальной полимеризации.

Неоднократно определяли значение k_p при полимеризации стирола в диоксане при 25 °С на ионных парах, используя Na-нафталин в качестве инициатора.

Механизм инициирования в эфироподобном растворителе связан с передачей электрона от атома натрия к нафталину:

$$C_{10}H_8 + Na \rightleftharpoons C_{10}H_8^{\cdot -} + Na^+$$

и затем от анион-радикала нафталина к стиролу:

$$C_{10}H_8^{\cdot -}Na^+ + \underset{Ph}{CH}{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{Ph}{\dot{C}H}CH_2^- Na^+ + C_{10}H_8$$

Анион-радикалы стирола «мгновенно» рекомбинируют, образуя соединение

$$Na^+\ \overline{C}HCH_2{-}CH_2\overline{C}H\ Na^+$$
$$\quad\ \ |\qquad\qquad\quad |$$
$$\quad Ph\qquad\qquad Ph$$

которое и является инициирующей частицей.

В этой системе превращение Na-нафталина в натриевую соль живущего полимера происходит мгновенно и количественно [153]. Таким образом, $-d\,[M]/dt = k_p\,[M]$. Значение $k_p \approx 4$ л/(моль·с), $\Delta E = 37{,}6 \pm 12{,}5$ кДж/моль. Зависимость k_p от природы противоиона приведена в табл. I.12.

Таблица I.12. **Влияние противоиона на активность ионных пар при полимеризации стирола в диоксане и ТГФ**

Противоион	$k_p^{\pm}$, л/(моль·с)		Противоион	$k_p^{\pm}$, л/(моль·с)	
	Диоксан	ТГФ		Диоксан	ТГФ
Li^+	0,9	150	Rb^+	21,5	50—60
Na^+	3,4	80—90	Cs^+	24,5	20—25
K^+	20	50—60			

Замена диоксана ТГФ приводит к обращению ряда активностей противоионов:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ \approx Rb^+ > Cs^+$$

При этом уменьшение активностей ионных пар происходит симбатно с понижением их констант диссоциации.

На примере LiR было показано, что рост цепи осуществляется только на неассоциированных активных центрах и скорость полимеризации определяется уравнением

$$-d[M]/dt = k_p C_{кат}^{1/n}[M] \qquad (I.87)$$

где $C_{кат}$ — концентрация катализатора; n — в случае стирола равно 2 (в углеводородной среде).

Эффектным достижением в области кинетики анионной полимеризации было раздельное определение константы скорости роста цепи на ионных парах и свободных ионах.

Сначала было установлено, что при полимеризации стирола в ТГФ эффективная константа скорости роста и эквивалентная электропроводность системы повышаются с понижением концентрации катализатора [154]. С разбавлением системы увеличивалась степень диссоциации ионных пар на свободные ионы.

Из кинетических данных и измерения константы диссоциации ($K_{дис}$) ионных пар методом электропроводности были оценены абсолютные константы скоростей роста цепи на свободных ионах (k_p^-) и ионных парах ($k_p^{\pm}$) по уравнению

$$k_p = k_p^{\pm} + k_p^- \left(\frac{K_{дис}}{C_{кат}}\right)^{1/2} \qquad (I.88)$$

Для противоиона Na^+ при 25 °C в ТГФ $k_p^- = 65\,000$ л/(моль·с), а $k_p^{\pm} = 80$ л/(моль·с).

Отсюда следует, что роль свободных ионов в полимеризации стирола весьма велика, даже если их концентрация незначительна. Шварц приводит следующие данные, иллюстрирующие это положение, — в растворе Na-соли живущего полистирола при концентрации 10^{-3} моль/л свободные анионы составляют только 1% от всех растущих макромолекул. Между тем именно на них образуется 89% всего полимера.

Стереоспецифическая полимеризация

Получение изотактического полистирола возможно путем координационно-анионной полимеризации с использованием катализаторов Циглера — Натта структуры RMe—MeX. Типичным катализатором является, например, триизобутилаллюминий с трехxлористым титаном.

Впервые изотактический полистирол синтезировали Натта и Коррадини [155] в 1955 г. После этого было запатентовано и опубликовано несколько способов синтеза, позволяющие получить изотактический полистирол с высоким выходом [156]. Некоторое время казалось, что этот высокоплавкий, теплостойкий материал является весьма перспективным техническим продуктом. Однако до сих пор оптимические прогнозы относительно бурного развития производства изотактического полистирола (по аналогии с полиэтиленом) не оправдались. Трудности переработки и нестабильность стереорегулярной модификации структуры оказались непреодолимыми препятствиями на пути развития промышленного производства.

В лабораторных условиях синтез обычно проводят в гептане. Соотношение выходов кристаллической и аморфной фаз мало зависит от температуры. Аморфную фазу удаляют, растворяя ее в метилэтилкетоне.

Показано, что изотактический полимер можно получить и методом анионной полимеризации, используя «плохие» растворители для стирола и полимера, а также проводя полимеризацию с бутиллитием при низких температурах.

Чаще в лабораторной практике используют гетерогенные катализаторы. Несмотря на плохую воспроизводимость (из-за влияния следов воды и кислорода), были получены некоторые данные о кинетике полимеризации, например, для системы $TiCl_4 \cdot + Al(C_2H_5)_3$. Найден первый порядок по мономеру и инициатору, общая энергия активации скорости процесса 46,2 кДж/моль. Гомогенный катализ описан в работе [157].

Катионная полимеризация

В монографии «Катионная полимеризация» (под редакцией Плеша, изд. «Мир», 1966 г.) Матезон, суммируя результаты исследования полимеризации стирола, осторожно констатировал, что катионный процесс протекает с большей скоростью, чем радикальный, и приводит к образованию полимеров относительно низкого молекулярного веса, часто окрашенных.

Сегодня можно подтвердить выводы автора и добавить, что по сравнению с радикальным и анионным инициированием процесс на катионах остается наименее изученным и все еще редко применяющимся в промышленности.

Исключением, однако, является получение олигомеров стирола и низкомолекулярного полистирола. Интерес к этим продуктам быстро возрастает в связи с расширением областей применения этих продуктов [158].

Другие методы полимеризации стирола

В качестве модельного мономера стирол широко использовался в различных экспериментах по инициированию полимеризации (например, при полимеризации под действием различного рода

излучений, начиная от ультрафиолетового при фотоинициировании и кончая действием радиации, при полимеризации в электрическом поле, в плазме, полимеризации при высоком давлении).

Ни один из этих методов до сих пор не нашел промышленного применения, однако все они представляют известный научный интерес.

Полимеризация под действием излучения

Стирол полимеризуется под действием УФ-лучей, имея основную полосу поглощения вблизи 250 нм. Механизм инициирования неоднократно обсуждался в печати [50, 159], но до сих пор не существует единого мнения даже о том, какие частицы — моно- или бирадикалы — образуются.

Фотоинициирование было использовано для определения элементарных констант полимеризации стирола методом вращающегося сектора.

Для увеличения эффективности фотоинициирования в систему вводят сенсибилизаторы, поглощающие свет в более широкой области длин волн. Особенность полимеризации этого типа заключается в независимости скорости инициирования от температуры. Эффективная энергия активации фотополимеризации равна

$$E_{фото} = E_р - \frac{E_{об}}{2}$$

т. е. на 54,4—62,6 кДж/моль ниже энергии активации полимеризации под действием термического инициирования. Это позволяет вести фотохимическую полимеризацию при низких температурах.

Радиационную полимеризацию стирола начали изучать в 1938 г. Обзор исследований поведения различных мономеров при облучении дан в монографии Шапиро [160].

Стирол относительно малоактивен. Ниже приведены данные о скорости полимеризации виниловых мономеров под действием γ-излучения (10^3 рад/мин при 20 °С):

	Скорость полимеризации	
	%/ч	%/Мрад
Бутадиен	0,01	0,2
Стирол	0,2	3
Метилметакрилат	4	67
Акриламид	6	100
Акрилонитрил	9,5	160
Винилхлорид	15	250
Метилакрилат	18	300
Винилацетат	27	450

Инициирующими частицами могут являться как радикалы, так и ионы. При низких температурах (около —78 °С в полярных средах полимеризация стирола протекает по катионному механизму. При комнатной температуре (полимеризация в массе и хлорсодержащих растворителях) вклад ионного инициирования растет с увеличением дозы облучения.

Обычно при повышении температуры радикалы оказываются более «жизнеспособными», но при тщательной очистке реагентов и в этом случае возможно катионное инициирование [161]. Используя метод электропроводимости, японские авторы [162] измерили $k_р$ для свободного катиона.

Полимеризация при высоких давлениях

Начиная с 30-х годов ведутся исследования по полимеризации при высоких (более 100 МПа) и сверхвысоких давлениях. Как известно, широкое промышленное применение нашел только один процесс высокого давления: радикальная полимеризация этилена при давлении 150—300 МПа.

Рассмотрим влияние давления на кинетику радикальной полимеризации. Зависимость скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\left(\frac{\partial \ln k}{dT}\right)_P = -E/RT^2 \quad (I.89)$$

Закон изменения скорости реакции от давления описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln k}{dP}\right)_T = -\Delta V^{\neq}/RT \quad (I.90)$$

где $\Delta V^{\neq}$ — изменение объема при образовании активированного комплекса

После интегрирования уравнения (I.90) получаем:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT}(P_2 - P_1) \quad (I.91)$$

Применительно к радикальному процессу

$$\Delta V^{\neq}_{эф} = \Delta V^{\neq}_{р} + \frac{1}{2}\Delta V^{\neq}_{и} - \frac{1}{2}\Delta V^{\neq}_{об} \quad (I.92)$$

где $\Delta V^{\neq}_{эф}$ — объем активации суммарной константы скорости полимеризации.

Для изменения степени полимеризации (без учета передачи цепи)

$$\Delta V^{\neq}_{П} = \Delta V^{\neq}_{р} - \frac{1}{2}\Delta V^{\neq}_{и} - \frac{1}{2}\Delta V^{\neq}_{об} \quad (I.93)$$

Анализ влияния давления на отдельные стадии полимеризационного процесса показывает [163], что инициирование (реакции разложения инициатора) затормаживается при повышении давления. Замедление реакции обрыва цепей, по-видимому, связано с увеличением вязкости системы и диффузионными затруднениями.

Реакция роста цепи протекает с уменьшением объема системы. Эта стадия характеризуется отрицательным значением объема активации.

Таким образом, повышение давления в общем случае должно приводить к увеличению скорости процесса полимеризации и возрастанию молекулярного веса.

Хотя на различные способы полимеризации стирола при высоком давлении взято около 30 патентов, такой технологический процесс еще нигде не осуществлен.

Данные об объемах активации элементарных стадий полимеризации стирола, опубликованные в литературе, в достаточной степени противоречивы.

По данным, полученным в работе [164], для термической полимеризации стирола в массе при давлении до 265 МПа значение $\Delta V_{р}^{\neq} - \frac{1}{2} \Delta V_{об}^{\neq} = -19{,}5$ см³/моль. Объем активации термического инициирования равен $-12{,}6$ см³/моль. Отсюда легко подсчитать, что эффективный объем активации степени полимеризации $\Delta V_{П}^{\neq}$ должен иметь значение $-6{,}9$ см³/моль. Это означает, что с повышением давления молекулярный вес полистирола должен возрастать. Однако из теории радикальной полимеризации стирола известно, что при повышении температуры процесса степень полимеризации стирола начинает лимитировать реакция передачи цепи на мономер ($E_м = 59{,}356$ кДж/моль, $E_р = 30{,}305$ кДж/моль).

Изменение предельной степени полимеризации стирола, определяемой передачей цепи на мономер без учета вклада реакции бимолекулярного обрыва, в зависимости от температуры выглядит так:

T, °С	80	140	200
$\overline{P}_п$ (предельная)	11 500	2600	855

О росте молекулярного веса полистирола при увеличении давления свидетельствуют многие авторы. Еще в 1950 г. было установлено [165], что увеличение давления от 1 до 400 МПа приводит к возрастанию скорости полимеризации на порядок и удельной вязкости полимера с 1,49 до 2,52.

Правда, в одновременно опубликованной работе ленинградских авторов [166] подобного эффекта не наблюдали даже при 600 МПа, однако в последующих публикациях (см. обзор в [163]) эффект увеличения молекулярного веса при повышении давления был подтвержден. Например, в работах [167] и [168] полимеризацию стирола в массе проводили в присутствии различных концентраций перекиси бензоила при 60 °С. Степень полимеризации продукта возрастала симбатно скорости процесса. И наконец, в работе [164] было установлено, что при инициированной полимеризации стирола в массе при 80 °С средняя степень полимеризации при увеличении давления стремится к пределу, определяемому реакцией передачи цепи на мономер (т. е. около 10^4).

Изменение степени полимеризации при термическом инициировании (80 °С, процесс в массе, конверсия 30%) характеризовалось следующими данными:

Давление P, МПа	0,1	140	265
$\overline{P}_n$	4300 *	7300	7800
Относительный рост	1,00	1,70	1,81

* Литературные данные.

В согласии с предсказанием теории при инициированной полимеризации относительный рост молекулярного веса больше, чем при термическом инициировании; причем тем больше, чем выше концентрация инициатора.

Во всех случаях степень полимеризации возрастает при увеличении давления сначала быстрее, чем при последующем увеличении давления. Это качественно согласуется с предположением о том, что увеличение давления влияет на $k_{об}$ прежде всего через вязкость среды.

Таким образом, остается открытым вопрос о зависимости константы скорости передачи цепи на мономер от давления. Из общих соображений можно предполагать, что поскольку реакция передачи цепи протекает без изменения объема, то и влияние давления на нее незначительно. Например, если исходить из эмпирической формулы предположенной Жулиным [169] для оценки объема активации константы скорости передачи цепи

$$\Delta V_{x}^{\neq} - \Delta V_{р}^{\neq} = 1{,}6 - 4{,}8 \lg \frac{k_x}{k_р}$$

то для стирола $\Delta V_{м}^{\neq} = -1{,}15$ см³/моль, что означает рост молекулярного веса при высокотемпературной термической полимеризации стирола при увеличении давления.

Результаты исследования структуры продукта, образующегося при высоком давлении и умеренных температурах, не публиковались. По данным, полученным в лаборатории кинетики полимеризационных процессов Института химической физики АН СССР, при давлении до 250 МПа и температуре синтеза до 300 °С образуется продукт, по ИК-спектру, растворимости и плотности не отличающийся от полистирола, полученного при обычных давлениях.

В работе Верещагина с сотр. [170] была сделана качественная оценка МВР полистирола, полученного в блоке при давлении до 300 МПа и 90 °С. Продукт оказался неоднородным по радиусу реакционного сосуда (диаметр 20 мм).

Любопытно упоминание авторов об увеличении вязкости полимера с ростом конверсии (0,22 при конверсии 19% и 0,32 при конверсии 88%), но оно не подтверждено дальнейшими исследованиями. Предположение о возможности получения продукта с более узким, чем при обычном давлении, МВР не подтвердилось.

При ведении процесса полимеризации при высоком давлении возникают затруднения при отводе тепла реакции через стенку.

Одним из возможных температурных режимов синтеза полимеров является адиабатический — полимеризация без отвода тепла реакции.

Применяемый в производстве полиэтилена высокого давления автотермический режим полимеризации — это адиабатический режим, реализованный в реакторе смешения непрерывного действия [15], когда все тепло реакций расходуется на подогрев исходной смеси.

Разогрев системы при адиабатической полимеризации описывается уравнением

$$-\frac{\Delta H\,[M_0]}{c\rho} = T_{\text{макс}} - T_0$$

Конверсия мономера определяется уравнением $\alpha = (T - T_0)/(T_{\text{макс}} - T_0)$. Расчет функции МВР $(\overline{P}_w/\overline{P}_n)$ для инициированной радикальной полимеризации стирола, проведенной в работе [171], показал, что МВР резко расширяется в конце процесса, причем тем сильнее, чем выше концентрация инициатора.

Надежды на то, что, применив высокое давление, удастся заметным образом повлиять на молекулярный вес и МВР полистирола, получаемого в адиабатическом режиме, пока не оправдались. Однако остается перспектива на осуществление адиабатического процесса с неполной конверсией.

Применение сверхвысоких давлений (более 10^3 МПа) приводит к образованию частично сшитого нерастворимого полистирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prescott J. H., Chem. Eng., 1969, № 12, p. 48—51.
2. Przem. chem., 1971, v. 50, № 8, p. 477—480.
3. Chem. week, 1972, v. 110, p. 12—16.
4. Экспресс-инф., сер. Пром. орг. синтез, 1972, № 33, с. 410—412.
5. Белллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. Под ред. Д. Н. Шигорина. М., Издатинлит, 1962. 444 с.
6. Boundy R. H., Boyer R. H., Steesser S. M., Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives, New York, Reinhold, 1952. 750 p.
7. Аналитическая химия полимеров. Под ред. Б. Клайна. Пер. с англ. Под ред. А. А. Арест-Якубовича. М., «Мир», 1965. 472 с.
8. Климушева Г. В. и др., Опт. и спектроск., 1963, т. 15, с. 72—74.
9. Chavyarech P., Van Wihkle M., J. Chem. Eng. Data, v. 1959, p. 53—55.
10. Пугачевич П. П., Тонаев А. Г., ЖФХ, 1973, № 1, с. 168—171.
11. Kotaka T., Donkai N., J. Polymer Sci., A-2, 1968, v. 6, p. 1457—1470.
12. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., «Наука», 1974. 274 с.
13. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.—Л., «Наука», 1965. 509 с.
14. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.—Л., «Наука», 1965. 267 с.
15. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М., «Химия», 1973. 341 с.
16. Цветков В. Н. и др. Структура макромолекул в растворе. М., «Наука», 1964. 719 с.
17. Рафиков С. Р. и др. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1963. 335 с.
18. Polymer Handbook. Ed. by J. Brandzup, E. H. Immergut. New York, Interscience Publ., 1967, 810 p.
19. Alliet D. F., Appl. Polymer Symp., 1969, № 8, p. 39—46.
20. Фракционирование полимеров. Под ред. М. Кантова. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Наметкина. М., «Мир», 1971. 650 с.
21. Strasielle C., Renouet H., Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, p. 451—475.
22. Вольфсон С. А. и др. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., «Химия», 1973, с. 329—350.
23. Yamamoto A., Noda I., Polymer J., 1970, v. 7, p. 304—310.
24. Tung L. H. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, p. 375—381.
25. Cox I. D., «Tetrahedron Lettrs», 1963, v. 19, p. 1175—1179.
26. Иоши Р., Зволинский Б. В кн.: Полимеризация виниловых мономеров. Под ред. Д. Хэма. Пер. с англ. М., «Химия», 1973. 312 с.
27. Roberts D. E., J. Res. Natl. Bur. Standards, 1947, v. 38, p. 627—633.
28. Dainton F. S., Ivin K., Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 1784—1796.
29. Karasz F. E., Baiz H. E., J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2657—2668.
30. Abu-Iza I., Dole M., J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2668—2678.
31. Boyer R. F., Rubb. Chem. Technol., 1963, v. 36, p. 1303—1314.
32. Danusso F., Moraglio G., Atti Accad. Nat. Lincei, 1958, v. 27, p. 381—396.
33. Сохова В., Трапезникова О. Д., Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., 1958, т. 13, № 3, с. 65—69.
34. Dainton F. S., Ivin K., Quart. Rev., 1958, v. 12, p. 61—86.
35. Bywater S., Worsfold D. J., J. Polymer Sci., 1962, v. 58, p. 571—582.
36. Kilroe J., Weale K. E., J. Chem. Soc., v. 1960, p. 3849—3855.
37. Tobolsky A. V., J. Polymer Sci., 1958, v. 31, p. 126—137.
38. Patat F., Sinn H., Angew. Chem., 1958, Bd. 70, S. 496—508.
39. Шварц М. Анионная полимеризация. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Ениколопяна. М., «Мир», 1971. 666 с.
40. Walling C. e. a., JACS, 1950, v. 72, p. 48—62.
41. Miller R. L., Nielsen L. E., J. Polymer Sci., 1960, v. 46, p. 303—318.
42. Ham G., J. Polymer Sci., 1962, v. 61, p. 9—18.
43. Natta G., Corradini P., Bassi I., Nuovo Cimento Suppl., 1960, v. 1, p. 68—84.
44. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966. 300 с.
45. Бемфорд К. и др. Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров. Пер. с англ. Под ред. Ю. М. Малинского. М., Издатинлит, 1961. 347 с.
46. Mayo F. R., Gregg R. A., Matheson M. S., JACS, 1954, v. 221, p. 453—470.
47. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. New York, Ithaca, 1953, 540 p.
48. Henrici-Olive G., Olive S., Schulz G., J. Polymer Sci., 1962, v. 56, p. 233—246.
49. Henrici-Olive G., Olive S., Makromol. Chem., 1961, Bd. 42, S. 251—264.
50. Джодж М. В кн.: Полимеризация виниловых мономеров. Под ред. Д. Хэма. Пер. с англ. М., «Химия», 1973. 312 с.
51. Tobolsky A. V., Offenbach J., J. Polymer Sci., 1955, v. 16, p. 311—318.
52. Matheson M. S. e. a., JACS, 1951, v. 73, p. 1700, 5395—5401.
53. Bamford C. H., Dewar M., Proc. Roy. Soc., 1948, A, v. 192, p. 308—318.
54. Edwards J., Peroxide Reaction Mechanisms, New York, Interscience Publ., 1962. 260 p.
55. Davis A. Organic Peroxides. Butterworth, Ltd., 1961. 285 p.
56. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. Пер. с англ. Под ред. Г. А. Разуваева. М., Издатинлит, 1960. 531 с.

57. Ayrey G., Moore C., J. Polymer Sci., 1956, v. 34, p. 41—49.
58. Benington J., Toole J., Makromol. Chem., 1959, Bd. 29, S. 237—249.
59. O' Driscoll K., White P., J. Polymer Sci., A, 1965, v. 3, p. 283—297.
60. Betts J., Dainvon F., Ivin K., Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 1203—1209.
61. Henrici-Olive G., Olive S., Makromol. Chem., 1962, Bd. 58, S. 188—196.
62. Bevington J., Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1392—1400.
63. Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С., Юрженко А. И., Высокомол. соед., 1967, А, т. 9, № 3, с. 687—692.
64. Bamford C. H., Jenkins A. D., «Nature», 1955, v. 176, p. 78—82.
65. Иванчев С. С., Галибей В. И., Юрженко А. И., Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 74.
66. Иванчев С. С., Присяжнюк А. И., Елфимова Л. И., Высокомол. соед., 1970, т. 125, с. 726—728.
67. Топтыгина Т. А., Галибей В. И., Иванчев С. С. Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, с. 1027—1033.
68. Tsuchida E., Mimashi S., J. Polymer Sci., A, 1965, v. 3, p. 1401—1414.
69. Tudos F., Kende I., Azory M., J. Polymer Sci., A, 1963, v. 1, p. 1353—1361.
70. Mayo F., JACS, 1958, v. 80, p. 2465—2472.
71. Bevington J., Guzman G., Melville H., Proc. Roy. Soc., 1954, A, v. 221, p. 453—468.
72. Henrici-Olive G., Olive S., Makromol. Chem., 1962, Bd. 53, S. 122—136.
73. Хенрици-Оливе Г., Оливе С. В кн.: Международный симпозиум ЮПАК. Т. 3. М., «Наука», 1960, с. 243—250.
74. Mohite R. B., Meyerhoff G., Angew. Makromol. Chem., 1972, Bd. 25, S. 47—59.
75. Майо Ф. В кн.: Международный симпозиум ЮПАК. Т. 2. М., «Наука», 1960, с. 11—18.
76. Kopesky K., Evans S., Can. J. Chem., 1969, v. 47, p. 4049—4052.
77. Walling C., Briggs E., Mayo F., JACS, 1946, v. 68, p. 1145—1155.
78. Mayo F., JACS, 1953, v. 75, p. 6133—6142.
79. Brown W., JACS, 1968, v. 90, p. 1916—1925.
80. Müller K., Makromol. Chem., 1964, Bd. 79, S. 128—140.
81. Brown W., Makromol. Chem., 1964, Bd. 128, S. 130—144.
82. Wiesner J., Mehnert p., Macromol. Chem., 1973, Bd. 165, S. 1—18.
83. Mayo F., JACS, 1968, v. 90, P. 1289—1296.
84. Kircheer K., Buchholz K., Angew. Chem., 1970, Bd. 13, S. 127—138.
85. May J., Smith W., J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 216—226.
86. Loucheux C., Benoit H., Compt. rend., 1960, v. 251, p. 382—393.
87. Lebovit W., J. Polymer Sci., 1961, v. 47, p. 527—534.
88. Prior W., Coco J., Macromolecules, 1970, v. 3, p. 500—508.
89. Matheson M. S. e. a., JACS, 1951, v. 73, p. 1700—1712.
90. Norrish R., Smith R., Nature, 1942, v. 150, p. 336—342.
91. Медведев С. С. и др., ЖФХ, 1943, т. 17, с. 391—396.
92. Trommsdorff E., Makromol. Chem., 1948, Bd. 1, S. 169—180.
93. Shulz G., Harborth G., Markomol. Chem., 1947, Bd. 1, S. 106—118.
94. Fujii S., Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, v. 27, p. 216—228.
95. North A., Reed G., Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 859—871.
96. North A., Reed G., J. Polymer Sci., A, 1963, v. 1, p. 1311—1322.
97. Huges J., North A., Trans Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 960—968.
98. North A., «Progress High Polymers», 1968, v. 2, p. 95—126.
99. Tsuchida E., Mimashi S., J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, p. 1401—1416.
100. Benson S. W., North A., JACS, 1962, v. 84, p. 935—942.
101. Burkhart R., J. Polymer Sci., A, 1965, v. 3, p. 883—897.

102. Багдасарьян Х. С., Высокомол. соед., 1967, Б, т. 9, с. 10—13.
103. Ito K., J. Polymer Sci., A-1, 1969, v. 1, p. 3387—3396.
104. Ito K., J. Polymer Sci., A-2, 1970, p. 1823—1836.
105. Козлов С. В., Каменомостная С. Л., Овчинников А. А., Ениколопян Н. С., ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 1063—1067.
106. Шаулов А. С. Кандидатская диссертация. ИХФ АН СССР, 1972.
107. Vaughan M., Trans. Faraday Soc., 1952, v. 48, p. 576—583.
108. Burnett B. M., Duncan G., Makromol. Chem., 1962, Bd. 51, S. 154—168.
109. Hayden P., Melville H., J. Polymer Sci., 1960, v. 43, p. 201—213.
110. Andersen H., J. Polymer Sci., A-1, 1968, v. 4, p. 783—792.
111. Horie K., Mita I., Kambe H., J. Polymer Sci., A-1, 1968, v. 6, p. 6263—2671.
112. Bueche F. Phys. Properties of Polymers, New York, Interscience Publ., 1962. 450 p.
113. Kelly F., Bueche F., J. Polymer Sci., 1961, v. 50, p. 549—567.
114. Chapiro A., Nakashio S., J. Chim. Phys., 1966, v. 63, p. 1031—1045.
115. Tudos F., J. Polymer Sci., C., 1968, v. 16, p. 3461—3469.
116. Henrici-Olive G., Olive S., Z. Phys. Chem., 1966, Bd. 48, S. 35—52.
117. Tobolsky A., JACS, 1958, v. 80, p. 5927—5942.
118. O'Driscoll K., White P., J. Polymer Sci., B, 1963, v. 1, p. 597—611.
119. Tadmor Z., Biesenberger J., J. Polymer Sci., B, 1965, v. 3, p. 753—766.
120. Breitenbach I., Frittum H., J. Polymer Sci., 1958, v. 29, p. 565—574.
121. Haas H., J. Polymer Sci., 1951, v. 55, p. 161—175.
122. Raficov S., Messerle P., Gladyshev G., «Polymer Letters», 1967, v. 5, p. 715—719.
123. De Schrijver F., Smets G., J. Polymer Sci., A-1, 1966, v. 4, p. 2201—2214.
124. Тагер А. А., Древаль В. Е., Усп. хим., 1967, т. 36, с. 888—913.
125. Чалых А. Е., Васенин Р. М., ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 314—318.
126. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М.. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., «Химия», 1973, с. 31—64.
127. Чалых А. Е., Васенин Р. М., Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 1908.
128. Fujita H., Kishimoto A., Trans Faraday Soc., 1960, v. 59, p. 424—434.
129. Williams M., Landel R., Ferry J., JACS, 1955, v. 77, p. 3701—3715.
130. Moore R., Ferry J., J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2699—2712.
131. Burnett G., Duncan G., Makromol. Chem., 1962, Bd. 51, S. 154—177.
132. Тюдеш Ф. и др. «Кинетика и катализ», 1965, т. 6, с. 203—208.
133. Hohenstein W., Mark H., J. Polymer Sci., 1946, v. 1, p. 127—138.
134. Gunesh H., Schneider I., Makromol. Chem., 1969, Bd. 125, S. 213—224.
135. Hoppf H., Luessi H., Makromol. Chem., 1964, Bd. 78, S. 24—37.
136. Hoppf H., Luessi H., Hammer E., Makromol. Chem., 1965, Bd. 82, S. 175—274.
137. Иванчев С. С., Андор И. А., Соломко Н. И., ЖПХ, 1973, т. 46, с. 1724—1729.
138. Медведев С. С. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., «Наука», 1968. 240 с.
139. Harkins W., JACS, 1947, v. 69, p. 1428—1432.
140. Юрженко А. И., ЖОХ, 1946, т. 16, с. 1171—1176.
141. Smith V., Evart R., J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 592—606.
142. Okamura S., Motoyama T., Mem. Fuc. Eng. Kyoto Univ., 1955, v. 17, p. 220—231.

143. Haward R., J. Polymer Sci., 1949, v. 4, p. 273—278.
144. Gerrens H., Ber. Bunsengesellshaft Phys. Chem., 1963, Bd. 67, S. 741—750.
145. Van Der Hoff B., Adv. Chem. Ser., 1962, v. 34, p. 6—14.
146. Sato T., «Kogio Kagaky Zasshi», 1965, v. 68, p. 106—112.
147. Gardon J., J. Polymer Sci., A-1, 1968, v. 6, p. 2859—2862.
148. Гантмахер А. Р. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., «Наука», 1968. 240 с.
149. Higgison W., Wooding N., J. Chem. Soc., 1952, p. 760—764.
150. Szwars M., «Nature», 1956, v. 178, p. 1168—1173.
151. Flory P., JACS, 1940, v. 62, p. 1561—1569.
152. Altares T., Clark E., Ind. Eng. Chem., 1970, v. 9, p. 168—172.
153. Brattacharyya D. e. a., «Polymer», 1964, v. 5, p. 54—62.
154. Hostalka H., Figini R., Schulz G., Makromol. Chem., 1964, Bd. 69, S. 198—211.
155. Natta G., Corradini P., Makromol. Chem., 1955, Bd. 16, S. 17—34.
156. Overberger C., Mark H., J. Polymer Sci., 1959, v. 35, p. 381—392.
157. Reichert K., Berthold J., Dornow V., Makromol. Chem., 1969, Bd. 121, S. 253—265.
158. Lisicki Z., Angew. makromol. Chem., 1972, Bd. 23, S. 9—21.
159. Oster G., Yang N., Chem. Rev., 1968, v. 68, p. 125—150.
160. Chapiro A., Radiation Chemistry of Polymeric Systems. New York, Interscience Publ., 1962. 320 p.
161. Ueno K., Hayashi K., Okamura S., «Polymer», 1966, v. 7, p. 431—452.
162. Hayashi K., Okamura S., J. Polymer Sci., C, 1968, v. 22, p. 15—26.
163. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. 2-е. М., «Химия», 1969. 425 с.
164. Guarise G., «Polymer», 1966, v. 7, p. 497—506.
165. Gillham R., Trans. Faraday Soc., 1955, v. 46, p. 497—503.
166. Кобеко А., Кувшинский Е., Семенова А., ЖФХ, 1950, т. 24, с. 345—415.
167. Merrett F., Norrish R., Proc. Roy. Soc., A, 1951, v. 206, p. 309—318.
168. Lamb J., Weale K. The Physic and Chemistry of High Pressures. London, 1963. 440 p.
169. Жулин В. М., Гоникберг М. Г., Загорбинина В. Н., ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 1961—1066.
170. Верещагин Л. Ф., Снегова А. Д., Литвин Е. Ф., ДАН СССР, 1954, т. 95, с. 563—565.
171. Тоноян А. О. Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1974.

Глава II

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Анализ тенденции развития производства полимеров за последние 10—15 лет показывает, что сополимеры все более и более вытесняют чисто гомополимерные продукты. В этом нет ничего удивительного, поскольку основное отличие синтетических полимеров от традиционных материалов — это многообразие свойств, обусловленное огромным выбором структурных элементов. Естественно, что совместная полимеризация двух, трех и более мономеров дает еще несколько новых степеней свободы при построении макромолекул.

Еще 15—20 лет назад многие исследователи принимали тезис Тобольского: сополимеры — это просто смеси гомополимеров на молекулярном уровне, т. е. хорошо перемешанные гомополимеры, свойства которых должны линейно зависеть от состава.

Однако за последнее десятилетие представления о структуре и свойствах сополимеров значительно расширились. Если раньше интересы исследователей и технологов в основном группировались вокруг статистических сополимеров, получаемых по механизму радикальной полимеризации, то сейчас не меньший интерес вызывают блок-сополимеры с различной последовательностью блоков и привитые двойные и тройные сополимеры.

В настоящее время, когда возможности открытия новых технически ценных мономеров в основном иссякли, сополимеризация остается одним из основных методов дальнейшего развития химии полимеров.

Изучением сополимеризации стирола до недавнего времени занимались больше, чем исследованием сополимеризации любого другого мономера. Доступность стирола, его низкая стоимость, простота оборудования и высокая реакционная способность в процессах сополимеризации сделали стирол стандартным мономером для большинства исследовательских работ.

Отмечая безусловные «заслуги» стирола в деле развития теории сополимеризации, следует заметить, что и в технологии синтеза сополимеры стирола играют выдающуюся роль по сравнению с другими крупнотоннажными производствами полимеров.

В данной главе кратко рассмотрены особенности синтеза линейных статистических и блок-сополимеров, а также привитых (разветвленных) сополимеров с преобладающим содержанием стирола.

Следует отметить, что развитие теории сополимеризации до настоящего времени происходит несколько однобоко: в центре внимания все время остается проблема расчета состава сополимера и последовательности расположения звеньев в нем в зависимости от состава исходной смеси мономеров. Значительно меньше внимания уделяется таким вопросам, как термодинамика сополимеризации, скорость процесса и молекулярный вес образующегося полимера. Правда, следует подчеркнуть, что исследования распределения по молекулярному весу и по составу даже для двойных сополимеров чрезвычайно трудны [1].

Термодинамика сополимеризации

По термодинамике сополимеризации опубликовано всего несколько работ. В общем случае, когда между звеньями двух мономеров в полимерной цепи не возникает стерических затруднений, можно ожидать, что ΔH и ΔS будут линейно зависеть от состава сополимера.

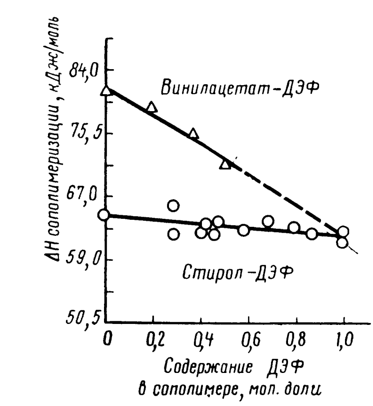


Рис. II.1. Зависимость теплоты сополимеризации стирола с диэтилфумаратом (ДЭФ) от состава сополимера. Для сравнения показана та же зависимость для системы винилацетат — ДЭФ.

Подобная картина наблюдается при сополимеризации стирола с диэтилфумаратом [2], когда в зависимости от мольного состава сополимера ΔH меняется практически линейно (см. рис. II.1). Диэтилфумарат имеет два заместителя в *транс*-1,2-положении, поэтому стерические затруднения, возникающие в полимере, незначительны и не влияют на ΔH.

При сополимеризации с 1,1-дизамещенным мономером, например метилметакрилатом, наблюдается другая картина (см. рис. II.2). Еще более экстремальный характер зависимости суммарной теплоты сополимеризации от состава сополимера имеет место для системы стирол — акрилонитрил (рис. II.3).

В общем виде зависимость теплоты сополимеризации от состава образующегося сополимера была рассмотрена Алфреем и Льюисом [3]. Величина ΔH полимеризации определяется тепловым эффектом реакции роста цепи. При бинарной сополимеризации необходимо учитывать четыре типа реакций роста. Значения ΔH гомополимеризации (ΔH_{11} и ΔH_{22}) в большинстве случаев известны. Тепловые эффекты перекрестного присоединения (ΔH_{12} и ΔH_{21}) не могут быть измерены раздельно.

Из условий стационарности вытекает, что при статистической сополимеризации реакции перекрестного присоединения протекают одинаковое число раз, так что сумма $\Delta H_{21} + \Delta H_{12}$ может быть измерена.

При малой конверсии длина блока, образованного из n молекул мономера M_1, может быть выражена через вероятности актов роста:

$$P_{11}^{n-1} P_{12}^{2} [M_1]_n$$

где $[M_1]_n$ — концентрация соответствующих мономерных звеньев в сополимере.

Тогда вклад в ΔH сополимеризации, обусловленный мономером M_1, будет равен

$$\Delta H_1 = \sum_{n=1}^{\infty} [\Delta H_{21} + (n-1)\Delta H_{11}] P_{11}^{n-1} P_{12}^{2} [M_1]_n \qquad (II.1)$$

Аналогично записывается выражение для ΔH_2. Суммируя и преобразуя, вводя m_1 и m_2 — мольные доли мономеров M_1 и M_2 в продукте, получаем:

$$\Delta H_{\text{спл}} = m_2 P_{21} (\Delta H_{21} + \Delta H_{12} - \Delta H_{11} - \Delta H_{22}) + m_1 \Delta H_{11} + m_2 \Delta H_{22} \qquad (II.2)$$

где $m_2 P_{21} = \dfrac{1 - [1 - 4m_2(1 - m_2)(1 - r_1 r_2)]^{1/2}}{2(1 - r_1 r_2)}$; r_1 и r_2 — константы сополимеризации (см. ниже).

Поскольку при радикальной сополимеризации мономеры легко присоединяются к «чужим» радикалам, руководствуясь правилом Поляни — Семенова, можно предполагать, что $(\Delta H_{21} + \Delta H_{12}) > (\Delta H_{11} + \Delta H_{22})$. В этом случае, чем меньше значение $r_1 r_2$, тем больше $\Delta H_{\text{спл}}$, по сравнению с ΔH_{11} и ΔH_{22}, причем минимум Q должен соответствовать составу $m_1 = m_2 = 0{,}5$.

Особый случай представляет собой обратимая (равновесная) сополимеризация, при которой один или оба сомономера находятся в реакционной системе в концентрациях, близких к равновесным. Возможна ситуация, когда один из мономеров присутствует в концентрации ниже равновесной. В этом случае он независимо от значений кинетических констант не сможет образовывать гомополимерные

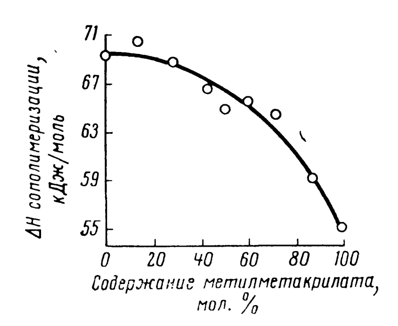


Рис. II.2. Зависимость теплоты сополимеризации стирола с метилметакрилатом от состава исходной смеси. Кривая рассчитана по уравнению Алфрея.

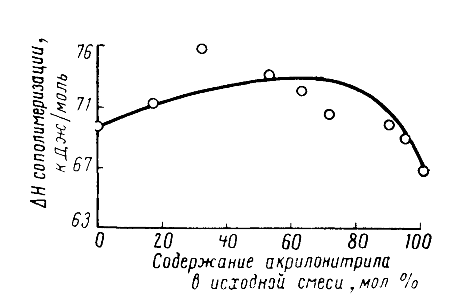


Рис. II.3. Зависимость теплоты сополимеризации стирола с акрилонитрилом от состава исходной смеси. Кривая рассчитана по уравнению Алфрея.

блоки в продукте, а будет распределяться по одному звену в цепи, образованной другим сополимером. В ряду стирольных мономеров подобными свойствами обладает α-метилстирол, имеющий низкое значение ΔH полимеризации и соответственно $T_{пр}$.

Подробно термодинамика обратимой сополимеризации в общем виде рассмотрена в работах [4, 5]. Соотношение между равновесными концентрациями мономера в сополимеризации и гомополимеризации дается уравнением

$$\frac{[M]_p\ (спл)}{[M]_p\ (гомо)} = 1 + \frac{\delta}{2m(\delta-1)}\left[\sqrt{1+\frac{4m}{\delta}(\delta-1)(m-1)}-1\right] \qquad (II.3)$$

где $\delta = k_{12}k_{21}/k_{11}k_{22}$ — отношение констант равновесия; m — мольная доля мономера М в сополимере.

При $\delta = 1$ $[M]_p(спл)/[M]_p(гомо) = m$, т. е. отношение равновесных концентраций пропорционально доле сомономера в продукте.

Состав сополимера

Уравнение состава

При бинарной сополимеризации одновременно протекают четыре реакции роста цепи, характеризующиеся своими константами роста цепи:

$$\cdot M_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \cdot M_1 \qquad (II.4)$$

$$\cdot M_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \cdot M_2 \qquad (II.5)$$

$$\cdot M_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \cdot M_1 \qquad (II.6)$$

$$\cdot M_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \cdot M_2 \qquad (II.7)$$

В стационарном состоянии скорости «перекрестных» реакций (II.5) и (II.6) равны. Скорости расходов мономеров определяются уравнениями:

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[\cdot M_1][M_1] + k_{21}[\cdot M_2][M_1] \qquad (II.8)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{22}[\cdot M_2][M_2] + k_{12}[\cdot M_1][M_2] \qquad (II.9)$$

Откуда относительная скорость расхода мономеров равна

$$d[M_1]/d[M_2] = ([M_1]/[M_2])(r_1[M_1][M_2]+1)/([M_1]/[M_2]+r_2) \qquad (II.10)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ — константы сополимеризации.

Если долю мономера M_1, вошедшего в сополимер, обозначить F_1, то

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d([M_1]+[M_2])} \qquad (II.11)$$

а долю его мономерной смеси обозначить f_1, то

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \qquad (II.12)$$

Тогда из уравнений (II.10), (II.11) и (II.12) можно вывести уравнение мгновенного состава сополимера:

$$F_1 = \frac{f_1(r_1f_1+f_2)}{r_1f_1^2+2f_1f_2+r_2f_2^2} \qquad (II.13)$$

Это уравнение получило название уравнения состава Майо — Льюиса и было выведено почти одновременно несколькими авторами.

Применение уравнения ограничено рядом условий:

1) константы сополимеризации (т. е. относительные реакционные способности) постоянны и не зависят от природы предпоследнего и более далеких звеньев в макрорадикале;

2) степень конверсии мала, и отношение мольных концентраций мономеров в смеси постоянно (справедливо при $\alpha \leqslant 3\%$);

3) реакции роста цепи необратимы, т. е. сополимеризация протекает в области, далекой от равновесия для обоих мономеров;

4) реакционная система гомогенна;

5) олигомерные продукты не образуются.

Рис. II.4. Диаграмма мгновенного состава сополимера при различных значениях r_1 и r_2 (по Алфрею): 1 — $r_1 = 0,1$; $r_2 = 10$; 2 — $r_1 = r_2 = 0,135$; 3 — $r_1 = 10$, $r_2 = 0,1$; 4 — $r_1 = r_2 = 7,4$.

Как видно из уравнения (II.13), состав сополимера обычно отличается от состава мономерной смеси. Характер зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси будет определяться значением констант сополимеризации r_1 и r_2 — параметров уравнения (II.13).

Мы уже отмечали, что стирол используется как модельный мономер в теории сополимеризации. Для него определено наибольшее число значений r_1 и r_2. В руководствах по теории сополимеризации обычно приводят графики зависимости мгновенного состава сополимера от состава мономерной смеси для различных значений r_1 и r_2. Стирол дает обильный материал для такого рода исследований. Остановимся на нескольких характерных случаях.

1. $r_1 = r_2 = 1$. В этом случае активность обоих радикалов по отношению к обоим мономерам одинакова и состав сополимера равен составу мономерной смеси. На рис. II.4 этому положению соответствует линия «азеотропного» состава. Подобная ситуация реализуется при сополимеризации стирола с *п*-этилстиролом.

2. $r_1 = r_2 < 1$. Это означает, что мономеры охотнее присоединяются к «чужому» радикалу, чем к «своему», т. е. образуется

«чередующийся» (альтернативный) сополимер. Азеотропный состав будет получен при условии

$$\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]}=1 \qquad (II.14)$$

При равенстве констант сополимеризации это произойдет, очевидно, при совпадении $[M_1]$ и $[M_2]$ (кривая *2* на рис. II.4). Значение r скажется на крутизне ветвей кривой (чем ближе r к единице, тем меньше отклонения от азеотропного состава).

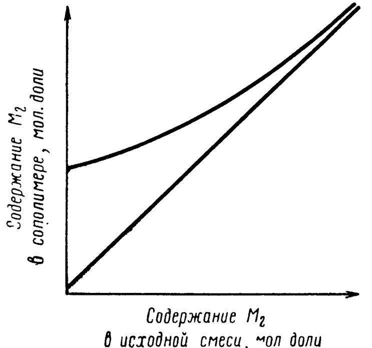


Рис. II.5. Диаграмма состава сополимера: $r_1 = 1$, $r_2 = 0$.

Предельный случай, когда $r_1 = r_2 = 0$, — образование строго чередующегося сополимера независимо от состава исходной смеси. Ближе всего к этой системе подходит случай сополимеризации стирола с винилиденцианидом.

3. Для радикальной сополимеризации типично, когда $r_1r_2 < 1$. Сополимер обогащен тем сомономером, константа сополимеризации которого больше. Азеотропный состав реализуется только при выполнении равенства (II.14). Различные значения r_1 и r_2 и их влияние на кривую мгновенного состава приведены на рис. II.4.

4. $r_1 \gg 1$, $r_2 \to 0$. В этом случае сополимер всегда будет обогащен мономером M_1, так как он значительно легче присоединяется к обоим радикалам. Азеотропного состава в этом случае нет, т. е. равенство (II.14) не выполняется (рис. II.5). Подобные закономерности имеют место при сополимеризации стирола с винилацетатом, протекающей по радикальному механизму при 60 °С.

5. $r_1 > 0$, $r_2 \approx 0$. В этом случае мономер M_2 не способен к гомополимеризации и сополимер, как и в предыдущем варианте, будет всегда обогащен сомономером M_1 (рис. II.6). Азеотропный состав возможен. Подобный характер имеет сополимеризация стирола с замещенным этиленом.

6. Если $r_1 > 1$, $r_2 > 1$. Это означает, что оба мономера имеют тенденцию образовывать гомополимеры. Продукт должен представлять собой либо смесь гомополимеров, либо блок-сополимер. В радикальной сополимеризации подобного не наблюдается.

В заключение следует подчеркнуть, что все сказанное выше справедливо для мгновенного (дифференциального) состава сополимера, полученного лишь при малой глубине сополимеризации. Если сополимеризация осуществляется периодическим способом на значительную глубину, то интегральный состав сополимера сильно отличается и только для азеотропных смесей состав сополимера не зависит от состава исходной смеси (см. рис. II.6).

Подставляя в уравнение (II.13) концентрации мономеров и интегрируя, получим выражение

$$\lg\frac{[M_2]}{[M_1]}=\frac{r_2}{1-r_2}\lg\frac{[M_2]_0[M_1]_t}{[M_1]_0[M_2]_t}-\frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}\lg\frac{(r_1-1)\frac{[M_1]_t}{[M_2]_t}-r_2+1}{(r_1-1)\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}-r_2+1} \qquad (II.15)$$

где индекс «0» относится к первоначальным концентрациям; индекс «t» к концентрациям непрореагировавших мономеров к моменту времени t.

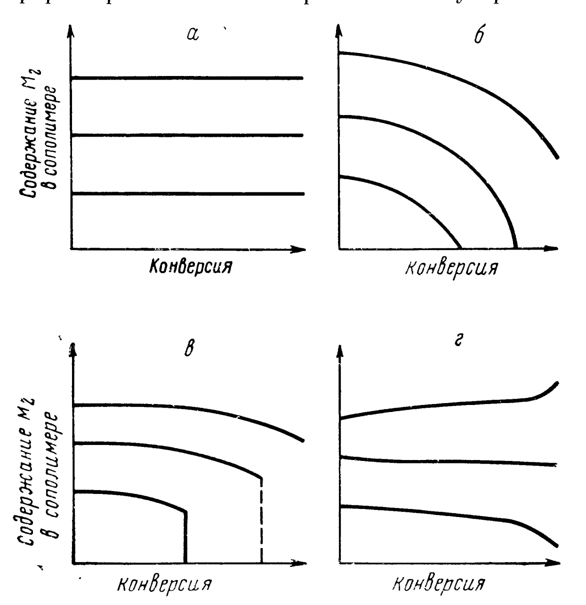


Рис. II.6. Зависимость состава сополимера от степени конверсии:

а — $r_1 = r_2 = 1$; *б* — $r_1 = 2$, $r_2 = 0{,}2$; *в* — $r_1 = 1$, $r_2 = 0$; *г* — $r_1 = r_2 = 0{,}5$.

Если при сополимеризации не образуется азеотропный состав, либо чередующийся сополимер, либо статистический (при $r_2 = 0$), проводить сополимеризацию периодическим способом при одновременной загрузке реагентов нецелесообразно, так как получаемый продукт будет обладать большой неоднородностью по составу.

Получение продукта однородного состава возможно в проточном реакторе смешения, где путем регулирования скорости подачи реагентов можно поддерживать постоянный (заданный) состав продукта.

Методы определения констант сополимеризации

Существует несколько способов определения констант сополимеризации [6, 7]. Точность определения зависит от точности анализа состава образующегося сополимера. Если воспользоваться диаграммой

состава сополимера как функцией состава смеси мономеров, то согласно уравнению (II.13) величина $1/r$ будет равна угловому коэффициенту начального участка кривой состава в точке 100%-ного содержания M_1 в исходной смеси. Соответственно $1/r_2$ равно угловому коэффициенту начального участка кривой состава в точке 100%-ного содержания M_2 в исходной смеси.

Уравнение состава можно преобразовать к виду

$$f_1(1-2F_1)/(1-f_1)F_1=r_2+\left[f_1^2(F_1-1)/(1-f_1)^2F_1\right]r_1 \qquad \text{(II.16)}$$

Теперь на оси абсцисс можно отложить величину, соответствующую левой части уравнения, а на оси ординат — коэффициент при r_1. Угол наклона прямой даст значение r_1; отрезок, отсекаемый на оси ординат этой прямой, будет равен r_2 (так называемый метод Файнмена — Росса).

В радикальной сополимеризации значения констант r_1 и r_2 в малой степени зависят от условий проведения процесса. Влияние температуры должно (по закону Аррениуса) определяться разностью энергий активации реакций роста цепи при взаимодействии радикала со «своим» и «чужим» мономером.

Анализ значений k_p (см. стр. 33) в радикальной полимеризации показывает, что для полимеризации стирола E_p имеет относительно большое значение. Казалось бы, изменение температуры должно сказаться на значениях r_1 и r_2. Однако точность определения констант сополимеризации, по-видимому, недостаточна и опубликованные экспериментальные данные не позволяют сделать определенного вывода о влиянии температуры (табл. II.1).

Таблица II.1. **Влияние температуры на значения r_1 и r_2 при радикальной сополимеризации (M_1 — стирол)**

M_2	T, °C	r_1	r_2
Бутадиен	50 5	0,58 0,44	1,35 1,40
п-Хлорстирол	60 131	0,74 0,816	1,025 1,042
Диэтилфумарат	60 131	0,30 0,40	0,07 0,09
Метилакрилат	60 131	0,7 0,825	0,15 0,238
Метилметакрилат	30 60 131	0,485 0,44—0,54 0,59—0,60	0,422 0,42—0,50 0,53—0,56

До последнего времени считалось, что в радикальной полимеризации (а следовательно, и сополимеризации) растворитель влияет только на скорость реакции передачи цепи.

Однако мы уже ссылались на работы Хенрици — Оливе и Оливе, установивших влияние природы растворителя на значение k_p. Появились также данные о влиянии природы растворителя на значение констант сополимеризации.

В работе [8] исследовали систему метакрилонитрил (МАН) — стирол в бензоле, бензонитриле, ацетонитриле и бензиловом спирте. Реакцию проводили в 50%-ных растворах смесей мономеров при 60 °С, степень превращения составила 2—22 вес.%. Состав сополимера определяли на ЯМР-спектрометре, состав мономерной смеси на ИК-спектрометре. Ниже приведены полученные результаты:

Растворитель	r_1 (МАН)	r_2
Бензол	0,23 ± 0,01	0,29 ± 0,01
Бензонитрил	0,21 ± 0,01	0,30 ± 0,01
Ацетонитрил	0,18 ± 0,01	0,30 ± 0,01
Бензиловый спирт	0,40 ± 0,02	0,14 ± 0,01

Активности сомономеров в бензиловом спирте существенно изменились, что не может быть объяснено изменением диэлектрической проницаемости среды. При переходе от бензола к ацетонитрилу диэлектрическая проницаемость ε увеличилась в 20 раз, но на r_1 и r_2 это практически не сказалось.

В теории радикальной сополимеризации большое значение имеет эмпирическое уравнение Алфрея — Прайса, позволяющее предсказать реакционную способность мономера в ходе сополимеризации на основании параметров Q — меры резонансной стабилизации мономера и e — величины, характеризующей поляризацию мономера (откуда и название схемы «Q — e»):

$$r_1=\frac{k_{11}}{k_{12}}=\frac{Q_1}{Q_2}\exp\left[-e_1(e_1-e_2)\right]$$

$$r_2=\frac{k_{22}}{k_{21}}\quad\frac{Q_2}{Q_1}\exp\left[-e_2(e_2-e_1)\right]$$

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что молекулы стирола легко присоединяются к радикалам любого вида. Стирол был взят в схеме Q — e в виде стандарта и ему были приписаны значения $Q = 1$ и $e = -0{,}8$.

Теоретическая обоснованность и предсказательная точность схемы Q — e неоднократно подвергались сомнению, однако ее полезность общепринята.

Ионная сополимеризация

При ионном инициировании активности мономеров могут изменяться по сравнению с радикальным процессом. Подтверждение тому — сополимеризация стирола с метилметакрилатом, инициированная различным способом (см. стр. 29). В зависимости от типа инициатора при одном и том же составе мономерной смеси образуются сополимеры совершенно различного состава.

Для этой системы в свое время были опубликованы весьма противоречивые результаты (см. [9]).

При катионной сополимеризации для расчета состава сополимера обычно используют уравнение Майо — Льюиса, однако следует помнить, что значения констант r_1 и r_2 зависят от типа катализатора и растворителя. Попытки выявить влияние диэлектрической проницаемости ε на значения $r_1 r_2$ не привели к каким-либо определенным выводам. Так, для пары стирол — n-хлорстирол увеличение ε от 2,2 до 29,7 не привело к изменению значений констант, но для пар стирол — дихлорстирол, стирол — α-метилстирол и стирол — винилацетат влияние растворителя было выявлено достаточно четко. Например, в системе стирол — α-метилстирол (катализатор $TiCl_4$) переход от толуола к сильнополярному нитробензолу приводит к тому, что активности сомономеров становятся сравнимыми, по-видимому, в результате сольватации ионов.

Влияние температуры на значения констант катионной сополимеризации изучено недостаточно. На основании опубликованных данных можно предполагать, что активность стирола мало изменяется с температурой, однако активность второго мономера в зависимости от его строения может быть более чувствительной.

Влияние природы катализатора (точнее, противоиона) на r_1 и r_2 иллюстрирует цитируемая выше работа Тобольского [10]. В системе стирол — n-метоксистирол были испытаны хлорное олово, хлористый алюминий и четыреххлористый титан. Значения констант сополимеризации приведены ниже:

Катализатор	r_1	r_2
$SnCl_4$	~0,3	24
$AlCl_3$	0,34	11
$TiCl_4$	0,2	12.5

Из анионных систем наибольшее практическое значение имеет сополимеризация стирола с бутадиеном. Кинетике этого процесса был посвящен цикл работ Короткова с сотр. [11, 12]. Природа металла и растворителя оказывали заметное влияние на течение процесса. Так, варьируя природу щелочного металла (литий, натрий, калий), удавалось при одинаковом составе исходной смеси получать продукты с преобладающим содержанием бутадиена, стирола или с относительно равномерным распределением мономеров.

В общем случае, как отмечает Шварц, кинетика анионной сополимеризации оказывается более сложной, так как состав сополимера определяется большим числом констант, чем при радикальной полимеризации. Например, если значительную роль в полимеризации играют ионы и ионные пары, то рост цепи описывается уже восемью константами скорости.

Системы типа стирол — диен, как показано на примере бутадиена и изопрена, имеют тенденцию к образованию блок-сополимеров. Это вызвано тем, что активности мономеров по отношению к другому типу активных концов слишком сильно различаются.

Хотя скорость гомополимеризации стирола в данных условиях выше, чем диенов, процесс в эквимолярной смеси мономеров начинается медленно и полимеризуется только диен. В конце реакция ускоряется и полимеризуется в основном стирол (реакция в бензоле и толуоле под действием литийалкилов).

О'Дрисколл и Кунц [13] показали, что для мономеров различной полярности (например, стирол — метилметакрилат) состав сополимера может быть определен по уравнению

$$\frac{d\,[\mathrm{M_1}]}{d\,[\mathrm{M_2}]} = r_1 \frac{[\mathrm{M_1}]}{[\mathrm{M_2}]} \qquad (II.17)$$

Для мономеров с близкими значениями полярности (стирол—диен) пригодно уравнение

$$\frac{d\,[\mathrm{M_1}]}{d\,[\mathrm{M_2}]} = \frac{k_{(и)\,1}}{k_{(и)\,2}} \cdot \frac{k_{11}}{k_{22}} \cdot \frac{[\mathrm{M_1}]}{[\mathrm{M_2}]^2} \qquad (II.18)$$

где $k_{(и)\,1}$ и $k_{(и)\,2}$ — константы скорости инициирования для соответствующих анионов M_1 и M_2.

Тобольский с сотр. [10, 14] исследовали анионную сополимеризацию стирола с его пара-замещенными производными.

Увеличение полярности среды приводило к повышению активности стирола. Подобные результаты были получены и при изучении системы стирол — изопрен, полимеризующейся под действием щелочных металлов и бутиллития. В углеводородной среде различие в природе противоиона выступает очень отчетливо (с литием сополимер обогащен диеном, с натрием — стиролом). Однако в полярных растворителях состав сополимера практически одинаков — 70—80% стирола.

Небольшая добавка полярного растворителя к литиевому катализатору приводит к тому, что сополимер обогащается стиролом даже, если процесс ведется в неполярной среде. Например, при добавлении тетрагидрофурана уже в соотношении 1 : 1 к инициатору достигается такой же эффект, как и при полимеризации в чистом тетрагидрофуране.

При анионной сополимеризации, протекающей на живущих полимерах, можно непосредственно изменить абсолютные значения констант перекрестного роста k_{12} и k_{21}, что и было сделано во многих работах.

Ниже приводятся значения бимолекулярных констант скорости присоединения некоторых сомономеров к полистиролнатрию в тетрагидрофуране при 25 °С [k_{11} = 950 л/(моль·с)]:

Сомономер	k_{12}, л/(моль·с)
Бутадиен.	32,7 ± 1,0
Изопрен	17,0
2,3-Диметилбутадиен	0,4—0,5
α-Метилстирол	27
n-Метилстирол	180
n-Метилоксистирол	50

В присутствии катализаторов Циглера — Натта ($TiCl_3—AlEt_3$) была исследована сополимеризация стирола с этиленом [15]. При любых начальных составах смеси содержание стирола в сополимере не превышало 7% (r_1 для этилена = 81, r_2 = 0,012).

Границы применимости уравнения состава

Как уже отмечалось, уравнение Майо — Льюиса применимо далеко не для всех процессов бинарной сополимеризации. Даже в тех случаях, когда условия, перечисленные на стр. 93, выполняются, остается открытым вопрос о независимости констант сополимеризации от глубины протекания реакции. Сразу же вслед за публикацией уравнений состава было высказано предположение о возможном влиянии предпоследнего звена на присоединение мономера к растущей цепи.

Подобная система была найдена в 1951 г. Это стирол — фумаронитрил. Независимо от содержания фумаронитрила в исходной смеси, его содержание в сополимере не превышает 40%. При сополимеризации стирола с мономерами, не образующими гомополимеры (например, малеиновым ангидридом), относительно легко получить чередующийся сополимер, содержащий 50 мол. % второго мономера.

Для сополимера фумаронитрила со стиролом была предложена последовательность звеньев

$$\underbrace{M_2M_1M_1}\quad\underbrace{M_2M_1}\quad\underbrace{M_2M_1M_1}\quad\underbrace{M_2M_1}$$

позволяющая построить молекулярную модель с учетом возможных конформаций и стерических напряжений. Этой модели действительно соответствует содержание фумаронитрила 40 мол. %.

Для подобных систем было предложено модифицированное уравнение состава, учитывающее восемь типов реакций роста.

Френкель [16] подчеркивает особенности протекания гетерофазной сополимеризации по сравнению с гомофазной. Под гетерофазным процессом понимается процесс, в котором элементарные реакции протекают одновременно в разных фазах. Типичным примером является эмульсионная полимеризация. Гетерогенные добавки в полимеризующуюся систему также способны перевести процесс в гетерофазный с соответствующими различиями в кинетике. Так, в работе [17] исследовали влияние политетрафторэтилена на кинетику сополимеризации стирола с акрилонитрилом. Уже при 3%-ной конверсии наблюдалось значительное отличие состава продукта от предсказанного формулой (II.13) и получаемого в гомогенном процессе. В работе [18] изучали сополимеризацию стирола и метилметакрилата под действием эмульсии металлического лития. В этой системе образовывался блок-сополимер.

В обоих случаях авторы постулировали селективную абсорбцию одного из мономеров на поверхности твердых частиц с последующей гомополимеризацией.

Платэ с сотр. [19] показали, что для той же системы стирол — метилметакрилат при полимеризации на активированной поверхности NaCl константы сополимеризации заметно отличаются от констант для гомогенного процесса (r_1 = 1,40, r_2 = 0,30 по сравнению с r_1 = 0,46 и r_2 = 0,52 для гомогенной системы). Изменение значения констант приводит к тому, что система не имеет азеотропной точки. И в данном случае это объясняется, по-видимому, селективной абсорбцией молекул стирола.

Для перечисленных выше примеров правильнее было бы оперировать не средними концентрациями компонентов, а локальными их концентрациями в зоне реакции. Подобный перерасчет сделан в работе [20], в которой радиационную сополимеризацию стирола с акриловой кислотой проводили на полипропиленовом волокне.

При ионной сополимеризации в смешанных растворителях возможен и другой эффект, связанный с преимущественной сольватацией одного из компонентов около активного центра. В этом случае состав сополимера отличается от предсказанного, хотя механизм реакции может соответствовать классической схеме.

В качестве примера гетерофазной сополимеризации можно рассматривать также технически важный процесс сополимеризации стирола с дивинилбензолом, сопровождающийся образованием сетчатой структуры. Показано [21], что обе винильные группы дивинилбензола реагируют неодновременно, так что данную систему можно рассматривать как тройную. Анализ состава сополимера, проведенный ИКС-методом, показал, что при малых конверсиях содержание винильных групп в сополимере занижено, а при высоких конверсиях завышено.

Авторы объясняют это не только различной реакционной способностью винильных групп, но и изменением их локальной концентрации. При низких степенях превращения концентрация винильных групп в уже заполимеризованной цепи в области роста цепи выше, чем средняя концентрация в системе, и конформационная статистика цепи увеличивает вероятность их взаимодействия с радикалом и образование поперечных связей.

Высокое содержание винильных групп в продукте на конечных стадиях процесса связано, по-видимому, со снижением подвижности сегментов полимерной цепи вследствие образования сетки.

Особый случай представляет равновесная сополимеризация с участием α-метилстирола [66]. Здесь классическая схема также неприменима. Например, расчет констант сополимеризации для системы α-метилстирол — метилметакрилат, по экспериментальным данным (процесс проводится в массе, до 80 °C используется инициатор ДАМК, выше 80 °C — термическое инициирование), с учетом и без учета обратимости присоединения α-метилстирола дает следующие результаты (табл. II.2).

Наличие обратимости требует введения четырех дополнительных элементарных констант. Для случая, когда константа равновесия второго сомономера $K_2 = 0$ и отношение констант скорости

Таблица II.2. **Зависимость r_1 и r_2 от температуры для системы стирол — α-метилстирол**

T, °C	r_1		r_2	
	с учетом обратимости	классическая схема	1	2
20	0,30	0,25	0,50	0,50
50	0,51	0,35	0,55	0,55
60	0,60	0,30	0,55	0,55
80	0,81	0,15	0,65	0,55
100	1,00	0,00	0,70	0,60

перекрестного шага равно нулю (перекрестный шаг необратим), уравнение состава имеет вид

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]}=\frac{1+r_1\dfrac{[M_1]}{[M_2]}-r_1\dfrac{K_1}{[M_2]}(1-x)}{1+r_2\dfrac{[M_2]}{[M_1]}} \qquad (II.19)$$

где

$$1-x=\frac{r_1([M_1]+K_1)+[M_2]}{2r_1K_1}-\sqrt{\frac{r_1([M_1]+K_1)+[M_2]}{2r_1K_1}-\frac{[M_1]}{K_1}}$$

Тройные сополимеры

Промышленное значение тройных сополимеров (терполимеров) быстро возрастает. Развиты представления, согласно которым третий модифицирующий сомономер, вводимый в небольших количествах по сравнению с двумя основными сомономерами, может придавать терполимеру такие качества, как окрашиваемость, вулканизуемость, адгезионные свойства, ионообменные свойства и т. д.

Для терполимеров и вообще многокомпонентных систем важной проблемой является однородность (гомогенность) получаемых продуктов. Использование современных физических методов, качественного определения совместимости (определение T_g, фазово-контрастная и электронная микроскопия, измерение динамического модуля и др.) позволяет сделать вывод, что сополимеры с неоднородным составом, образующиеся, например, при синтезе периодическим способом в неазеотропной области, могут быть негомогенны.

В тройной системе, очевидно, следует учитывать по крайней мере девять элементарных реакций роста. Скорость исчезновения каждого мономера можно записать так:

$$\frac{d\,[M_1]}{dt}=k_{11}[\cdot R_1][M_1]+k_{21}[\cdot R_2][M_1]+k_{31}[\cdot R_3][M_1] \qquad (II.20)$$

и соответственно для M_2 и M_3.

Исходя из условий стационарности можно предположить, что скорость расхода радикалов данного типа (например, $\cdot R_1$) при

взаимодействии с двумя другими мономерами (M_2 и M_3) равна скорости образования этих же радикалов:

$$\frac{d\,[\cdot R_1]}{dt}=k_{12}[R_1][M_2]+k_{13}[\cdot R_1][M_3]=k_{21}[\cdot R_2][M_1]+k_{3}[\cdot R_3][M_1] \qquad (II.21)$$

Аналогично для радикалов $\cdot R_2$ и $\cdot R_3$.

Комбинируя эти две системы уравнений, получим следующее громоздкое уравнение состава для терполимера:

$$\begin{aligned} d\,[M_1]:d\,[M_2]:d\,[M_3]=[M_1]&\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}}+\frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}}+\frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}}\right\}\times\\ \times\left\{[M_1]+\frac{[M_2]}{r_{12}}+\frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}:[M_2]&\left\{\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}}+\frac{[M_2]}{r_{12}r_{23}}+\frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}}\right\}\times\\ \times\left\{[M_2]-\frac{[M_1]}{r_{21}}+\frac{[M_3]}{r_{23}}\right\}:[M_3]&\left\{\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}}+\frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}}+\frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}}\right\}\times\\ \times\left\{[M_3]+\frac{[M_1]}{r_{31}}+\frac{[M_2]}{r_{32}}\right\}& \end{aligned} \qquad (II.22)$$

$$r_{12}=k_{11}/k_{12},\quad r_{13}=k_{11}/k_{13},\quad r_{21}=k_{22}/k_{21},\quad r_{23}=k_{22}/k_{23},$$
$$r_{31}=k_{33}/k_{31},\quad r_{32}=k_{33}/k_{32}.$$

Другими словами, состав терполимера можно рассчитать, зная константы бинарной сополимеризации.

Особую задачу представляет случай, когда один из сомономеров не способен к гомополимеризации. Тогда приведенные выше уравнения становятся неопределенными. Это рассмотрено Алфеем и Голдфингером [7, с. 37].

Адекватность уравнения (II.22) экспериментальным данным была в свое время установлена для системы стирол — метилметакрилат — акрилонитрил. Было получено достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных (в пределах ошибки 3% по компоненту).

В монографии Хэма рассмотрел вывод уравнения состава на основе теории марковских цепей, который позволяет получить упрощенное уравнение для терполимера.

Возможность существования тройного азеотропа рассмотрена в работе [22].

Композиционная неоднородность

При одном и том же среднем составе сополимеры могут различаться последовательностью распределения звеньев в цепях (конфигурационная неоднородность) и неоднородным распределением звеньев (составом) по молекулам (композиционная неоднородность). Последнее означает, что при фракционировании сополимеры могут разделяться как по весам, так и по составу [1]. Предельными вариантами, иллюстрирующими конфигурационную неоднородность, являются чередующиеся и блок-сополимеры с одинаковыми

степенью полимеризации и составом. Эти полимеры, а также все промежуточные типы последовательности присоединения звеньев при одинаковых составе и степени полимеризации, включая статистическое распределение, различаются микроструктурой цепи и соответственно физическими свойствами.

Таким образом, если неоднородность гомополимера по молекулярным весам однозначно определяется функцией МВР, то неоднородность сополимера определяется функцией МВР, функцией конфигурационной и функцией композиционной неоднородности.

Функция конфигурационной неоднородности (распределения звеньев M_1 и M_2 по цепи) находится путем следующих рассуждений. Вероятность того, что после звена M_1 присоединится снова звено M_1 равна

$$P_{11}=\frac{k_{11}[\cdot R_1][M_1]}{k_{11}[\cdot R_1][M_1]+k_{12}[\cdot R_1][M_2]}=\frac{1}{1+\frac{1}{r_1}\frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (II.23)$$

Вероятность присоединения звена M_2

$$P_{12}=1-P_{11}=\frac{1}{1+r_1\frac{[M_1]}{[M_2]}} \quad (II.24)$$

Вероятность образования n звеньев M_1

$$N_{n,1}=P_{11}^{n-1}(1-P_{11})=\frac{\left(r_1\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^{n-1}}{\left(1+r_1\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^{n}} \quad (II.25)$$

Аналогично для последовательности n звеньев M_2 определяется функция $N_{n,2}$. Обе функции нормированы к единице, т. е.

$$\sum_{n=1}^{\infty}N_{n,1}=\sum_{n=1}^{\infty}N_{n,2}=1 \quad (II.26)$$

Отсюда следует, что уравнение (II.25) непосредственно дает долю отрезков, содержащих n звеньев M_1 (или M_2).

Напомним, что эти уравнения выводятся в предположении, что конверсия очень мала, а степень полимеризации постоянна.

Кинетика сополимеризации

Уравнение скорости

Скорость бинарной сополимеризации можно представить как сумму уравнений скорости расхода мономеров:

$$-\frac{d([M_1]+[M_2])}{dt}=k_{11}[\cdot R_1][M_1]+k_{21}[\cdot R_2][M_1]+k_{22}[\cdot R_2][M_2]+k_{12}[\cdot R_1][M_2] \quad (II.27)$$

Используя условие стационарности

$$\frac{d[\cdot R_1]}{dt}=\frac{d[\cdot R_2]}{dt}$$

и исключая $[\cdot R_2]$, получим

$$W_{\text{спл}}=[\cdot R_1]\left(k_{11}[M_1]+2k_{12}[M_2]+\frac{k_{22}k_{12}}{k_{21}}\frac{[M_2]^2}{[M_1]}\right) \quad (II.28)$$

В стационарном состоянии скорость инициирования должна равняться скорости обрыва цепи:

$$W_{\text{ин}}=W'_{\text{ин}}+W''_{\text{ин}}=k_{\text{об}(11)}[\cdot R_1]^2+k_{\text{об}(22)}[\cdot R_2]^2+k_{\text{об}(12)}[\cdot R_1][\cdot R_2] \quad (II.29)$$

где $k_{\text{об}(11)}$ и $k_{\text{об}(22)}$ — константы скорости бимолекулярного обрыва цепи между одноименными радикалами $k_{\text{об}(12)}$ — константа скорости перекрестного обрыва цепи.

Заменяя $[\cdot R_2]$ (из уравнения стационарности), получим

$$[\cdot R_1]=(W_{\text{ин}})^{1/2}\left(k_{\text{об}(11)}+\frac{k_{\text{об}(12)}k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1]}+\frac{k_{\text{об}(22)}k_{12}^2}{k_{21}^2}\frac{[M_2]^2}{[M_1]^2}\right)^{-1/2} \quad (II.30)$$

Подставляя это уравнение в уравнение (II.28), после упрощений получим:

$$W_{\text{спл}}=\frac{(r_1[M_1]^2+2[M_1][M_2]+r_2[M_2]^2)W_{\text{ин}}}{\left\{r_1^2\delta_1^2[M_1]^2+2(\Phi r_1r_2\delta_1\delta_2)[M_1][M_2]+r_2^2\delta_2^2[M_2]^2\right\}^{1/2}} \quad (II.31)$$

где

$$\delta_1=\left(\frac{k_{\text{об}(11)}}{k_{11}^2}\right)^{1/2},\qquad \delta_2=\left(\frac{k_{\text{об}(22)}}{k_{22}^2}\right)^{1/2}.$$

Фактор перекрестного обрыва

$$\Phi=\frac{k_{\text{об}(12)}}{\left\{k_{\text{об}(11)}k_{\text{об}(22)}\right\}^{1/2}}$$

Значение Ф может быть рассчитано по данным о скорости сополимеризации при известной скорости инициирования, поскольку все остальные константы определяются из кинетики гомополимеризации. Если $\Phi>1$, то перекрестный обрыв протекает легче, чем взаимодействие однородных радикалов. Постоянство Ф (независимость от состава смеси) может служить критерием правильности уравнения (II.31). Однако экспериментальные данные, полученные, например, для системы стирол — метилметакрилат, противоречивы.

При среднем значении $\Phi=13$ некоторые авторы, используя различные способы инициирования (ДАМК, фото- и радиационное инициирование), получили зависимость Ф от состава смеси. Подобную картину наблюдали при сополимеризации стирола с бутилакрилатом, причем при увеличении содержания стирола в исходной смеси от 10 до 82% Ф возрастало почти в 100 раз. Эти факты до настоящего времени не находят удовлетворительного объяснения, хотя делались

попытки связать их с влиянием предпоследнего звена на k обрыва. Для других систем предположение о независимости скорости инициирования от состава смеси обычно позволяет подобрать такое значение Ф, которое удовлетворительно описывает зависимость скорости полимеризации от состава смеси.

Абкин [23] вывел уравнение скорости бинарной сополимеризации, исходя из предположения о том, что константа скорости обрыва не зависит от природы концевой группы, скорость инициирования для каждого мономера имеет первый или второй порядок. В полученном им (эмпирическом) уравнении скорость сополимеризации выражается через скорости гомополимеризации (W_1 и W_2):

$$W_{\text{сгл}} = \left[\frac{\lambda[M_1] + [M_2]}{([M_1]_0 + [M_2]_0)^3}\right]^{1/2} W_1 W_2 \left[\frac{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2}{W_1 r_2 [M_2] + \lambda^{1/2} W_2 r_1 [M_1]}\right] \quad (II.32)$$

где $\lambda = k_{\text{ин}\,(1)}/k_{\text{ин}\,(2)}$, $[M_1]_0$ и $[M_2]_0$ — сумма начальных концентраций мономеров — не зависит от состава смеси.

Это уравнение удовлетворительно объясняет зависимость скорости сополимеризации от состава для систем: стирол — акрилонитрил ($\lambda = 1$) и стирол—винилацетат ($\lambda = 1$).

Позднее с помощью данных Судзуки с сотр. [24] о фотоинициированной сополимеризации стирола с акрилонитрилом было обсчитано уравнение (II.31) при среднем значении Ф = 80.

Гипотеза, высказанная Абкиным о независимости скорости обрыва цепи от химического строения активного конца цепи, получила развитие в теории диффузионного контроля реакции бимолекулярного обрыва. Атертон и Норт [25] получили кинетическое уравнение скорости сополимеризации следующего вида:

$$W_{\text{спл}} = \frac{W_{\text{ин}}^{1/2}(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)}{k_{\text{об}\,(12)}^{1/2}(r_1[M_1]/k_{11} + r_2[M_2]/k_{22})} \quad (II.33)$$

где константы скорости обрыва $k_{\text{об}\,(12)}$ не зависят от природы концевой группы, а только от состава сополимера (т. е. состава мономерной смеси).

Влияние фазового состояния реагентов

Для проведения сополимеризации стирола используют те же способы и ту же аппаратуру, что и для гомополимеризации, — периодические и непрерывнодействующие реакторы, процессы в массе, растворе, суспензии и эмульсии. Как и при гомополимеризации для процессов, протекающих в массе и растворе, экономически и технологически выгоднее использовать реакторы непрерывного действия, для процессов, протекающих в дисперсных системах, — периодического.

При проведении процесса в массе мономеров, особенно при сополимеризации с нитрилами и акрилатами, вязкость реакционной смеси как функция конверсии возрастает значительно сильнее, чем

при гомополимеризации стирола. Это приводит к тому, что гель-эффект в подобных системах проявляется более отчетливо, чем при гомополимеризации стирола.

В литературе имеются указания на значительное увеличение скорости процесса и молекулярного веса продукта в системе стирол — акрилонитрил по достижению 25—30%-ной конверсии. Введение в систему агентов передачи цепи, как и можно было предполагать, приводит к снижению молекулярного веса продукта, а следовательно, вязкости, что способствует получению более однородного продукта.

Разбавление смеси растворителем также приводит к пропорциональному снижению молекулярного веса продукта.

В растворе проводят обычно сополимеризацию стирола с малеиновым ангидридом, так как процесс в массе протекает слишком быстро, с большим выделением тепла и трудно управляем. Скорость перекрестного обрыва в этой системе велика, Ф = 7,75.

Стандартный продукт, соответствующий азеотропному составу (48 вес. % ангидрида), используется в качестве связующего компонента в синтезе эпоксидных смол, покрытий и т. д.

При малом содержании ангидрида в смеси процесс синтеза протекает гомогенно, однако при высоком содержании ангидрида продукт не растворяется в реакционной среде и сополимеризация протекает по гетерофазному механизму с возрастающей во времени скоростью. Молекулярный вес продукта удается варьировать в очень широких пределах.

Другой промышленно важный процесс, проводимый в растворе,— анионная сополимеризация стирола с бутадиеном (на бутилитии) с получением блок-сополимеров. Продукты этого типа обладают необычными свойствами. Например, трехблочные сополимеры при комнатной температуре ведут себя подобно сшитым (вулканизованным) эластомерам, но подвергаются термопластичному течению при повышенных температурах. Еще одно применение блок-сополимеров — эмульгаторы в синтезе стирол-бутадиенового каучука.

При добавке метилметакрилата к стиролу начальная скорость сополимеризации несколько уменьшается и затем мало изменяется до содержания ММА $\approx$ 80%, когда процесс резко ускоряется.

Начальная скорость процесса при широкой вариации состава описывается уравнением (II.31) со значением Ф = 13 (инициатор ДАМК) и 14 (перекись). Для систем стирол — метилакрилат Ф = = 50.

Подробное исследование при зависимости скорости сополимеризации от глубины протекания процесса опубликовано для системы стирол — диэтилфумарат [16]. Значения $r_1 = 0{,}36$, $r_2 = 0{,}10$; значение Ф определяли для двух инициаторов — перекиси бензоила и ДАМК.

При инициировании перекисью значение Ф уменьшалось с увеличением содержания стирола в исходной смеси. При инициировании ДАМК достаточно хорошо воспроизводилось значение Ф = 2,0.

Для константы скорости обрыва в области диффузионного контроля (согласно уравнению II.33) принимали, что вклад констант скорости обрыва гомополимеризации пропорционален мольным долям M_1 (стирол) и M_2 в сополимере:

$$k_{об\,(12)} = k_{об\,(1)}x_1 + k_{об\,(2)}x_2 \qquad (II.34)$$

Подставляя уравнение (II.34) в уравнение (II.33) и используя δ_2, получим:

$$W_{спл} = \frac{W_и^{1/2}\,(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)}{\{k_{об\,(1)}x_1 + k_{об\,(2)}(1-x_1)\}^{1/2}\left(r_1[M_1]/k_{11} - r_2\delta_2[M_2]/k_{об\,(2)}^{1/2}\right)} \qquad (II.35)$$

Мольная фракция x_1 определяется из уравнения состава.

Для реакции, проводимой при 90 °С с ДАМК в качестве инициатора, $W_и$ была рассчитана по литературным данным; $k_{об\,(1)} = 9{,}4 \times 10^7$ л/(моль·с) и $k_{об\,(2)} = 3{,}8 \cdot 10^8$ л/(моль·с) — найдены из уравнения (II.35) с использованием экспериментального значения $W_{спл}$ для азеотропного состава.

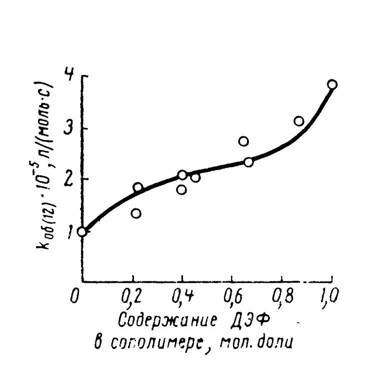


Рис. II.7. Зависимость значения $k_{об\,(12)}$ от состава исходного сырья при сополимеризации стирола с ДЭФ. Кривая рассчитана по уравнению II.34.

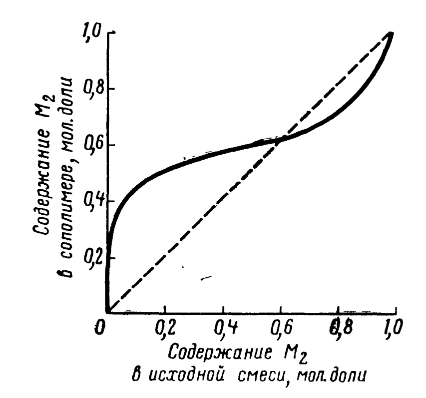


Рис. II.8. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров для системы стирол ($r_1 = 0{,}4$) — акрилонитрил ($r_2 = 0{,}04$).

Значения $k_{об\,(12)}$ были вычислены по уравнению (II.33) для различных составов смеси (рис. II.7), теоретическая кривая соответствует уравнению (II.34).

Мгновенная степень полимеризации сополимера, полученного по радикальному механизму, может быть рассчитана по уравнению

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{W_и}{\nu W_{спл}} \qquad (II.36)$$

где ν — доля реакции диспропорционирования в бимолекулярном обрыве $1 \leqslant \nu \leqslant 2$).

С учетом передачи цепи уравнение (II.36) трансформируется в уравнение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_n^0} + C\,\frac{[x]}{[M_1]+[M_2]} \qquad (II.37)$$

где $[x]$ — концентрация агента передачи цепи.

В технике сополимеризацию стирола с нитрилами, бутадиеном, α-метилстиролом и акрилатами чаще осуществляют в водных дисперсиях (суспензии и эмульсии). В этом случае полностью снимается проблема высокой вязкости получаемых продуктов, так что это типичный пример того, как выбор способа проведения процесса (фазового состояния реагентов) определяется физическими свойствами системы.

Сополимеризацию с нитрилами чаще всего проводят в суспензии, используя инициаторы, растворимые, в органической фазе. Процесс ведут периодически. Для получения однородного в композиционном отношении продукта чаще всего используют смеси мономеров азеотропного состава (76 вес. % стирола, 24 вес. % акрилонитрила). В мировой практике используют сополимеры с различным содержанием акрилонитрила. Они обладают более высокой термостойкостью, разрушающим напряжением при растяжении и сопротивлением растрескиванию, чем полистирол общего назначения (табл. II.3). Они превосходят гомополимер также по стойкости к растворителям.

Таблица II. 3. **Физико-механические свойства сополимера стирола с акрилонитрилом (САН)**

Показатели	Содержание акрилонитрила в сополимере, вес. %				
	5,5	9,8	14,0	21,0	27,0
Разрушающее напряжение при растяжении, МН/м²	49,1	54,3	57,0	63,4	71,5
Относительное удлинение при разрыве, %	1,6	2,1	2,2	2,5	3,2
Термостойкость по Вика, °С	72	82	84	88	88
T_g, °С	93	95	97	98	98

Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров приведена на рис. II.8. Значения r_1 (стирол) = 0,4, r_2 = 0,04 свидетельствуют о сильной тенденции к чередованию звеньев в цепи.

Если (в периодическом процессе) акрилонитрил используется в концентрации ниже азеотропной, то из-за разности скоростей расхода мономеров продукт обогащается стиролом по ходу процесса. Например, при начальном составе смеси 90 : 10 (вес. %) сополимер будет содержать вначале примерно 0,72 мол. ч. стирола, а в конце практически один стирол. Состав будет монотонно изменяться с ростом конверсии.

При спонтанном (термическом) инициировании скорость сополимеризации смеси стирол — акрилонитрил всегда выше, чем чистого стирола. Фактор перекрестного обрыва (Ф), как уже отмечалось, изменяется при варьировании состава исходной смеси от 19 (избыток акрилонитрила) до 186 (избыток стирола). Эти результаты могут удовлетворительно объясняться с позиций теории о влиянии предпоследнего звена в цепи не только на $k_р$, но и на $k_{об}$.

При расчете процесса следует учитывать повышенную по сравнению со стиролом растворимость акрилонитрила в воде. Было показано [27], что инициирование протекает в водной фазе и молекулярные веса обратно пропорциональны температуре процесса.

Как и при полимеризации в массе, в суспензии наблюдается сильный гель-эффект после достижения 20—25%-ного превращения мономеров. Есть указания на то, что продукт, получаемый в суспензии, более неоднороден, чем при сополимеризации в массе.

Сополимеризация в эмульсии — важнейший технологический процесс синтеза бутадиен-стирольного каучука, стирол-бутадиенового латекса, сополимеров с α-метилстиролом и других продуктов. Основное преимущество этого способа ведения процесса — возможность использования низких температур.

Привитые сополимеры стирола

Полистирол и статистические сополимеры стирола (исключая сополимеры с диенами) представляют собой в обычных условиях весьма хрупкие материалы. Именно это вызвало в начале 50-х годов разочарование в возможности широко использовать полистирол в качестве конструкционного материала. Ударные нагрузки при температурах ниже T_g приводят к растрескиванию, разрушению материала. В то же время уже в 20-х годах этого столетия было обнаружено, что в тонких слоях такие обычно хрупкие материалы, как полистирол и полиметилметакрилат, обладают высокой прочностью.

Расчетным путем было показано, что деформирующийся слой полистирола толщиной 2 мкм способен абсорбировать энергию, равную примерно 50% средней удельной энергии диссипации твердой стали. Кажущаяся хрупкость стеклообразных полимеров связана с тем, что деформирующийся слой слишком тонок.

Независимо от теоретических и экспериментальных исследований в области упрочения аморфных стеклообразных материалов уже в 30-е годы эмпирически в промышленности были применены смеси полистирола с каучуком, полученные каландрованием и вальцеванием. Оказалось, что эти смеси обладают лучшими ударопрочными свойствами, чем полистирол, причем прочность возрастает с повышением содержания эластомерной фазы.

В 50-е годы было обнаружено, что еще более эффективным способом упрочнения является прививка — получение привитого сополимера стирола на каучуке. В этом случае высокий эффект упрочения достигался при меньшем содержании каучуковой фазы, чем

в смесях. Это имело важное значение как в технологическом, так и в экономическом аспекте.

Поскольку стоимость каучука значительно выше стоимости полистирола, уменьшение его содержания до 5—7% существенно сказывается на цене нового «ударопрочного» полистирола. Одновременно улучшились технологические свойства материала, его перерабатываемость. Новый материал (точнее, новая группа материалов) заполнила вакуум в области производства прочных дешевых достаточно жестких конструкционных термопластов, и объем его потребления стал увеличиваться стремительными темпами.

По сравнению с обычным полистиролом и САН (сополимером стирола с акрилонитрилом) новый продукт не обладал прозрачностью из-за несовместимости каучуковой фазы с полистирольной матрицей и разности в коэффициентах преломления, однако ударная прочность материала возросла примерно в 10 раз. При этом жесткость и прочность снизились всего на 10—20%. Ударопрочный полистирол сохранил технологические свойства гомополимера и нашел применение в производстве корпусов холодильников, радио и телеаппаратуры, упаковки, бытовой техники и т. д.

В 1964 г. в США производство ударопрочного полистирола составило свыше 50% от общего объема производства полистирольных пластиков.

В СССР производство сополимеров стирола с каучуком было начато в конце 50-х годов. Вначале конкурировали два основных способа получения ударопрочных композиций: прививка готового полистирола к каучуку методами механохимии и сополимеризация стирола с каучуком в присутствии радикальных инициаторов в массе или в так называемом блочно-суспензионном варианте.

Продукт, полученный механохимической прививкой (СНП), обладает высокими механическими характеристиками и практически не содержит свободного стирола, что очень важно для пищевой индустрии. Однако стоимость его выше, чем продукта сополимеризации стирола с каучуком.

Приблизительно через 10 лет после начала производства полистирола, модифицированного каучуком, появился новый сополимер этого типа — привитой сополимер стирола с акрилонитрилом на каучуке (АБС-пластик, названный по первым буквам названий компонентов). Новый продукт обладает еще более высокими механическими показателями и в отличие от ударопрочного полистирола хорошо переносит динамические нагрузки. Производство нового конструкционного материала растет стремительными темпами. В США оно составляет по объему более 20% от общего производства полистирольных пластиков.

Все семейство модифицированных каучуком полистиролов объединяет одна структурная особенность — это двухфазные системы. Впервые гетерогенность этих материалов была обнаружена в 1953—1955 гг. по их поведению при испытании динамических механических свойств.

Методами микроскопии было установлено существование дискретной фазы каучука в полистирольной матрице. В 1956 г. была опубликована работа [28], в которой авторы продемонстрировали различия в морфологии каучуковых частиц, получаемых при механическом смешении готовых полимеров и при сополимеризации стирола с каучуком.

В современных материалах доля полибутадиена или бутадиен-стирольного сополимера составляет от 3 до 10% по массе, однако объем привитого сополимера, составляющего каучуковую фазу в ударопрочной композиции, равен 10—40%. Остальную часть объема занимает гомополимер стирола. В результате большого числа исследований, проведенных в этой области, установлено, что для получения хорошей ударной прочности в широком температурном интервале необходимо, чтобы T_g каучука была бы ниже 50 °С (измерение на торзионном маятнике).

Это означает, что если в качестве эластомера применяется сополимер бутадиена, то содержание винильного сомономера в нем не должно превышать 25%.

Опубликовано большое число работ по сополимеризации стирола с каучуками различной структуры, включая натуральный, изопреновый, бутадиеновый и другие с различным содержанием *цис-* и *транс-*формы.

Проблема упрочнения хрупкого стеклообразного полимера связана не только с наличием двух фаз, но и с их частичной совместимостью, обусловливающей адгезию фаз при внешнем механическом воздействии. Именно этим объясняется высокий усиливающий эффект при использовании привитого сополимера, боковые цепи которого совместимы с матрицей. В этих же целях при производстве АБС-пластиков сначала применяли нитрильный каучук, частично совместимый с САН.

Общая картина процесса сополимеризации

Сополимеризация стирола с каучуком протекает по механизму гетерофазного процесса. При растворении каучука в стироле образуется гомогенный молекулярный раствор, однако уже после превращения 2—3% стирола в гомополимер происходит расслоение фаз из-за полной несовместимости полистирола и каучука.

Этот эффект впервые описал Добри [29]. Согласно «эффекту Добри» смесь растворов двух полимеров в одном и том же растворителе распадается на две фазы, каждая из которых обогащена одним полимером. Если молекулярный вес полимеров достаточно высок и концентрация каждого больше 1%, то фазы содержат растворы только одного полимера.

Добри рассмотрел фазовое равновесие нескольких систем, включая полистирол — полиизобутилен. Система полибутадиен — полистирол проанализирована в работе [30].

Термодинамический анализ систем, рассмотренных Добри, дал Скотт [31]. Позднее более общий анализ систем такого типа (два полимера в общем растворителе) на основе теории Флори — Хаггинса дали Аллен с сотр. [32]. Исходя из уравнения общей свободной энергии смешения многокомпонентной системы

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum n_i \ln \Phi_i + V \sum \alpha_{ij} \Phi_i \Phi_j \qquad (II.38)$$

Авторы получили уравнение для химических потенциалов компонентов

$$\mu_i - \mu_i^0 = \partial\, \Delta G / \partial n_i \qquad (II.39)$$

где n_i — моли компонента i, занимающего объем Φ_i от общего объема V; параметр α_{ij} связан с константой Хаггинса уравнением $\alpha_{ij} = \chi_{ij}/v_i$ (здесь v_i — парциальный объем).

Образование фаз не наблюдается только при сильном взаимодействии полимеров.

Особенность полимерных эмульсий заключается в том, что фазы могут не различаться полярностью, как это имеет место в низкомолекулярных эмульсиях. Растворитель свободно обменивается между фазами.

В подобных системах эмульгаторами могут быть неионные вещества. Идеальным эмульгатором должен быть привитой или блок-сополимер, состоящий из компонентов эмульсии.

При разделении фаз система мутнеет, если показатели преломления компонентов различаются достаточно сильно. В этот момент система под фазово-контрастным микроскопом представляет собой эмульсию, в которой дискретной дисперсной фазой является раствор полистирола в стироле и непрерывной (дисперсионной) фазой — раствор каучука в стироле.

Полистирол имеет больший показатель преломления и в фазово-контрастном микроскопе дает темный фон по сравнению с каучуком, дающим белый фон. С этого момента и до конца процесса система является двухфазной, что накладывает отпечаток на кинетику процесса. Поскольку сополимеризацию проводят при интенсивном перемешивании, массообмен между фазами должен протекать хотя бы на первой стадии процесса, когда вязкость фаз еще не слишком велика. Любые ингредиенты, вводимые в реакционную систему, будь то инициаторы, регуляторы, стабилизаторы и т. п., распределяются между фазами.

По мере развития процесса протекают четыре основных химических реакции: накопление гомополистирола в полистирольной фазе, приводящее к увеличению вязкости этой фазы и уменьшению ее объема из-за контракции стирола; образование гомополистирола в каучуковой фазе с одновременным выделением его в полистирольную фазу, что приводит к относительному уменьшению объема каучуковой фазы; собственно привитая сополимеризация стирола на каучук с образованием разветвленного сополимера; сшивание каучуковых цепей и образование геля сетчатой структуры.

Собственно процесс гомополимеризации стирола в обеих фазах должен протекать в соответствии с закономерностями радикальной

полимеризации стирола. В полистирольной фазе присутствие другой фазы влияет, по-видимому, не только на распределение ингредиентов. Например, по утверждению ряда исследователей, инициаторы радикального типа лучше растворимы в полистирольной фазе, чем в каучуковой.

Гомополимеризация стирола в каучуковой фазе протекает в иных условиях: при повышенной вязкости системы, с параллельным протеканием привитой сополимеризации.

Механизм прививки до сих пор остается спорным. Сначала считалось, что прививка протекает за счет разрыва непредельных связей в молекулах каучука. Позднее было установлено, что двойные связи расходуются в небольшой степени и что прививка, по-видимому, протекает за счет подвижных α-водородных атомов каучука по механизму передачи цепи:

$$R\cdot + \cdots-CH_2-CH=CH-CH_2-\cdots \longrightarrow RH + \cdots-\dot{C}H-CH=CH-CH_2-\cdots$$

Образовавшийся полибутадиеновый радикал реинициирует полимеризацию стирола

$$\cdots-\dot{C}H-CH=CH-CH_2-\cdots + \underset{}{\overset{Ph}{\overset{|}{C}H}}=CH_2 \longrightarrow \cdots-\overset{\cdot CH-Ph}{\overset{|}{\overset{CH_2}{\overset{|}{C}H}}}-CH=CH-CH_2-\cdots$$

Такого типа разветвленные макромолекулы, содержащие одну или большее количество боковых полистирольных цепей, концентрируются на поверхности раздела фаз и играют роль стабилизаторов эмульсии. Полагают, что в отрыве атома водорода участвуют только первичные радикалы, причем природа инициатора играет важную роль (перекиси значительно активнее азосоединений).

По мере дальнейшего развития процесса при конверсии стирола примерно 8—14% в зависимости от начального содержания каучука объемы фаз сравниваются. В этот момент при условии интенсивного перемешивания происходит инверсия фаз, т. е. дискретной становится фаза каучук в стироле, непрерывной — полистирол в стироле.

Это явление, имеющее важнейшее значение для формирования структуры конечного продукта, было обнаружено в середине 50-х годов [33] и до сих пор вызывает большой интерес исследователей. К тому же сам механизм инверсии оказался очень сложным.

Собственно инверсия фаз в низкомолекулярных системах известна очень давно. Это обратимый процесс. В полимерной эмульсии высокая вязкость затрудняет процесс обращения фаз. Например, полное разделение и коагуляцию фаз можно наблюдать только при длительном центрифугировании и разбавлении.

Процесс реинверсии можно наблюдать, добавляя в систему каучук. Более мобильна модельная система полистирол — каучук, не содержащая эмульгатор — привитой сополимер.

Молау и Кескула [34, 35] показали, что для реальных систем тип и концентрация каучука мало влияют на точку инверсии фаз. Варьирование содержания полибутадиена от 1 до 20% (при прочих равных условиях) не влияло на точку инверсии фаз, наблюдавшуюся при изменении конверсии стирола от 15 до 18%. Бергер [36], применивший сополимер стирола с бутадиеном (23 и 77% соответственно) при 85—95 °С, наблюдал инверсию фаз несколько раньше, при конверсии между 9 и 12%. Установлено, что при высоком содержании привитого сополимера инверсия фаз происходит позже, при более высоких конверсиях стирола.

Кинетически инверсия затруднена высокой вязкостью системы. Опыт показывает, что в отсутствие перемешивания инверсии фаз вообще не происходит. Размер и структура образующейся дискретной фазы, таким образом, зависят от вязкости среды и условий перемешивания. В момент инверсии вязкость эмульсионной системы скачкообразно понижается (рис. II.9) вследствие того, что она в большой степени определяется вязкостью непрерывной фазы.

Этот эффект можно усилить, понижая вязкость полистирольной фазы за счет разбавления растворителем или уменьшения молекулярного веса полистирола путем введения регулятора — агента передачи цепи.

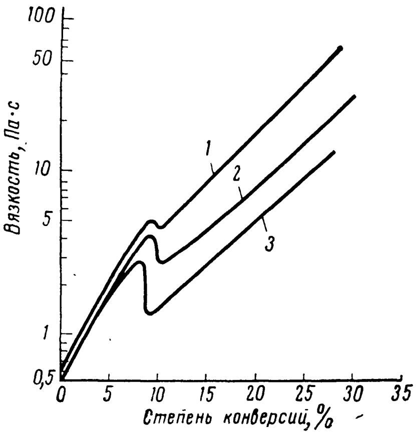


Рис. II.9. Зависимость вязкости реакционной смеси от степени конверсии при сополимеризации стирола с 7 вес. % полибутадиена:
1 — без агента передачи цепи; *2* — 0,25% α-метилстирола; *3* — 6% α-метилстирола.

При инверсии фаз происходит скачкообразное изменение характеристической вязкости и растворимости.

По мере накопления полистирола объем каучуковой фазы, размеры частиц продолжают уменьшаться. Дальнейшее увеличение вязкости обеих фаз приводит к тому, что массообмен между ними прекращается и по аналогии с суспензионной полимеризацией частицы становятся стабильными. На этом этапе процесса перемешивания уже не требуется. Это и позволяет в технике использовать комбинированный блочно-суспензионный способ синтеза.

Сшивание каучука и образование микрогеля интенсивно протекает на заключительной стадии процесса. Однако это не сказывается практически на вязкости эмульсионной системы, так что продукт проявляет все свойства термопласта. Образование сетки возможно за счет рекомбинации привитых полистирольных радикалов, однако вклад этой реакции при термической полимеризации невелик. При повышенных температурах и дефиците стирола в конце процесса возможна сшивка самих молекул каучука первичными радикалами.

Анализ микрофотографий показывает, что морфология получаемых продуктов весьма сложна. Объем микрогеля, получающегося

после избирательного растворения полистирольной матрицы и центрифугирования, составляет в товарных сополимерах 20—25%; остальное — полистирол. Но и частицы микрогеля неоднородны. При сильном увеличении в электронном микроскопе с применением в качестве закрепляющего и контрастирующего вещества четырехокиси осмия (эта техника разработана в работах Като [37]) было обнаружено, что частицы каучуковой фазы имеют сложное строение (рис. II.10). Больше всего они напоминают плод граната в разрезе. Каждая частица микрогеля представляет собой множество ядрышек полистирола, заключенных в каучуковую сферу. Разработана техника отделения микрогеля от матричного полистирола путем центрифугирования в растворителе.

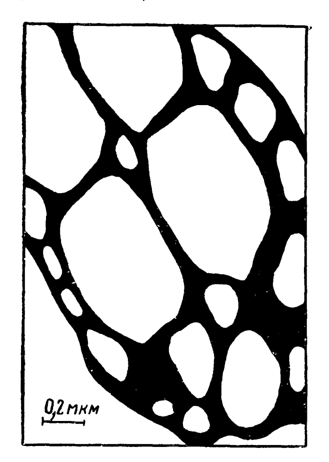


Рис. II.10. Строение ударопрочного полистирола (при увеличении в электронном микроскопе, контрастирующее вещество OsO_4).

Захват частиц непрерывной фазы при образовании новой дисперсной фазы в эмульсиях типа масло — вода был обнаружен в 1925 г. Он легко наблюдается при инверсии фаз. Обычно частицы, содержащие окклюдированную фазу, легко разрушаются при интенсивном перемешивании. Это наблюдается и при образовании полимерных эмульсий.

Молау и Кескула предложили гипотезу, согласно которой частицы полистирола окклюдируются каучуковой фазой в момент инверсии фаз (окклюзия первого рода) и затем за счет выделения образующегося полистирола из каучуковой фазы (окклюзия второго рода).

Частицы полистирола, захваченные на стадии инверсии фаз, имеют округлую форму и довольно большой размер, а захваченные на стадии окклюзии второго рода — представляют собой мелкие частицы неправильной формы, различимые только в электронный микроскоп. Следует заметить, что анализ электронных микрофотографий часто приводит и к противоположному выводу — большие частицы имеют неправильную форму, а маленькие овальную. Размер каучуковых частиц, образовавшихся после инверсии фаз, постепенно уменьшается за счет диффузии стирола в полистирольную фазу. С определенного момента вязкость каучуковых частиц вследствие сшивания возрастает настолько, что их размер стабилизируется.

Судя по микрофотографиям, получаемым с помощью электронного микроскопа, образцы товарного ударопрочного полистирола содержат в составе нерастворимой гель — фракции относительно большое количество окклюдированного полистирола. Именно вследствие этого объем микрогеля в 3—5 раз превышает объем первоначально взятого каучука.

Кинетические данные

Весьма сложный характер фазовых превращений, происходящих при сополимеризации стирола с каучуком, накладывает отпечаток на исследование кинетики процесса. Промышленный синтез ударопрочного полистирола осуществляется главным образом тремя способами: полимеризацией в массе в аппаратах с мешалкой до завершения инверсии фаз, после чего процесс проводят при перемешивании или без него (в аппаратах колонного типа); в суспензии (так называемый блочно-суспензионный метод).

Образование матричного гомополистирола, как уже отмечалось, должно в малой степени зависеть от присутствия каучуковой фазы. Оно будет сказываться на начальной стадии гомогенного процесса вследствие повышения вязкости среды. Однако расслоение фаз происходит уже при 1—2%-ной конверсии стирола. Все же сообщалось, что в присутствии каучука несколько замедляется как процесс инициированной, так и термической гомополимеризации стирола [55].

Данные анализа МВР матричного полистирола, выделенного из ударопрочных композиций (промышленных образцов), приведены в табл. II.4.

Таблица II.4. **Молекулярно-весовое распределение матричного полимера, выделенного из промышленных образцов ударопрочного полимера и АБС-пластиков**

Образец	Содержание гель-фракции, %	$\overline{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10 \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_z : \overline{M}_w : \overline{M}_n$
Ударопрочные полистиролы					
Стирол 456 («Dow»)	23,1	394	209	84	4,70 : 2,49 : 1
Хитест 88 («Monsanto»)	20,7	587	251	73	8 : 3,43 : 1
TGD 6600 («Union Carb.»)	19,4	466	252	104	4,4 : 2,42 : 1
Элрекс 422 («Rexall»)	23,1	299	164	73	4,0 : 2,24 : 1
АБС-пластики					
Сиколак TD-1001 («Marbon»)	33,2	164	78	34	4,8 : 2,3 : 1
Лустран 1-440 («Monsanto»)	29,5	257	108	39	6,3 : 2,7 : 1
Турбин 213 («Dow»)	13,7	379	174	50	7,6 : 3,5 : 1
ТН Резин («Toyo Rayon»)	15,2	200	102	45	4,0 : 2,2 : 1

Следует отметить, что большинство образцов характеризуется сравнительно узким МВР, типичным для процессов, протекающих в режиме, достаточно близком к изотермическому.

При этом нужно сказать, что синтез АБС-пластика осуществляется в основном эмульсионным способом в связи с очень высокой вязкостью системы.

В общем случае вязкость эмульсии двух органических сред может быть оценена по формуле

$$\lg \eta_{эм} = w_2^2 \lg \eta_2 + \left(1 - w_2^2\right) \lg \eta_1 \qquad (II.40)$$

где w_2 — весовая доля дисперсной фазы; η_1 и η_2 — вязкости соответственно дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Согласно этой формуле добавление высоковязкой фазы к низковязкой непрерывной фазе не должно значительно влиять на вязкость двухфазной системы.

Эмпирическая формула для расчета вязкости двухфазной системы по Тейлору имеет вид

$$\eta_{эм} = \eta_1 \left(1 + 2{,}5 \frac{\eta_2 + 0{,}4\eta_1}{\eta_2 + \eta_1} V_2\right) \qquad (II.41)$$

где V_2 — объемная фракция дисперсной фазы (сферической формы).

Хотя при синтезе АБС-пластиков молекулярный вес матричного сополимера поддерживают ниже, чем при гомополимеризации стирола и сополимеризации стирола с каучуком, все же вязкость с ростом конверсии увеличивается так быстро, что при $\alpha \approx 40\%$ перемешивать реакционную смесь в автоклавах с мешалками становится невозможно ($\eta > 10^2$ Па·с).

Первые исследования по прививке стирола на каучук в присутствии инициаторов радикальной полимеризации появились в начале 50-х годов. В этих работах гетерогенность системы не учитывалась.

Типичной для этого периода является формально-кинетическая обработка начального периода процесса. Экспериментальные данные свидетельствуют о замедлении скорости полимеризации при увеличении концентрации каучука.

Скорость реакции в массе описывалась эмпирическим уравнением [56]

$$W = \frac{K}{1 + 0{,}534\,[\text{Каучук}]}\,[\text{M}]^{1{,}2}\,[\text{И}]^{0{,}5} \qquad (II.42)$$

Константа передачи цепи на каучук зависела от природы инициатора [$2{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) для перекиси бензоила, $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ для

ДАМК]. Эффективность прививки уменьшалась с увеличением концентрации мономера и повышалась с ростом концентрации каучука. Возрастание концентрации инициатора существенно сказывалось на значении $\overline{P}_n$; число прививок увеличивалось. С ростом концентрации мономера наблюдалась обратная зависимость.

По ходу полимеризации $\overline{P}_n$ (как и в гомополимеризации) оставалась постоянной, а число привитых цепей линейно возрастало.

Для термоинициированного процесса приводится значение константы передачи цепи стирола на бутадиеновый каучук, равное $11 \cdot 10^{-4}$ при 140 °С, которое очень мало по сравнению с инициированным процессом [57].

Кинетическая схема привитой сополимеризации рассмотрена в работе [58]. Особый интерес представляет вывод о том, что длина цепей привитого полистирола равна длине цепей гомополимера, образующегося параллельно. Экспериментально это доказано в работе [59].

Сополимер растворяли в бензоле и подвергали озонолизу пербензойной кислотой при комнатной температуре в течение 24 ч. Окисленный полимер высаждали метанолом и затем в диоксане обрабатывали водным раствором HIO_4 (24 ч при комнатной температуре) для полной деструкции каучука:

$$\cdots-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-\cdots \xrightarrow{C_6H_5COOOH} \cdots-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH-CH_2-\cdots \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow \cdots-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\cdots \xrightarrow{HIO_4} \cdots-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + \underset{\underset{O}{\|}}{CH}-CH_2-\cdots$$

Выделенный из реакционной смеси полистирол, по данным ИК-спектроскопии не содержал изопрена (для сополимеризации использовали натуральный каучук).

Экспериментальным путем было установлено, что передачу цепи на каучук осуществляют только первичные, но не полимерные радикалы [60].

Изменение степени прививки полистирола к каучуку в ходе сополимеризации до сих пор остается невыясненным. В работе [43] доля привитого полистирола к каучуку, определенная до момента инверсии фаз, составляла 25—30 вес. % (метод определения: центрифугирование суспензии полимера в диметилформамиде с последующим выделением нерастворимой части; условия синтеза: температура 110 °С, полимеризация в массе, 6,5% полибутадиена, 0,1%

инициатора — ди-*трет*-бутилперекиси, 0,07% регулятора длины цепей — *трет*-додецилмеркаптана). В этой работе, как уже упоминалось, использовали каучук с узким МВР, полученный по анионному механизму.

Неясным остается вопрос о том, насколько интенсивно протекает процесс прививки после инверсии фаз. На первом этапе, пока частицы микрогеля остаются жидкими, массообмен (диффузия) стирола из одной фазы в другие должен осуществляться. В то же время ограничение поверхности контакта фаз должно привести к замедлению скорости прививки.

На количество привитого сополимера (скорость прививки) влияет концентрация агента передачи цепи. В большинстве случаев для синтеза ударопрочного сополимера используют полибутадиен или сополимер бутадиена со стиролом. Полибутадиен, полученный методом эмульсионной полимеризации, наряду со звеньями, присоединенными в *цис*- и *транс*-конфигурации, содержит обычно около 10% звеньев, соединенных в положении 1,2. В этих звеньях двойная связь расположена в боковой цепи и обладает значительно большей реакционной способностью, чем двойные связи в главной цепи.

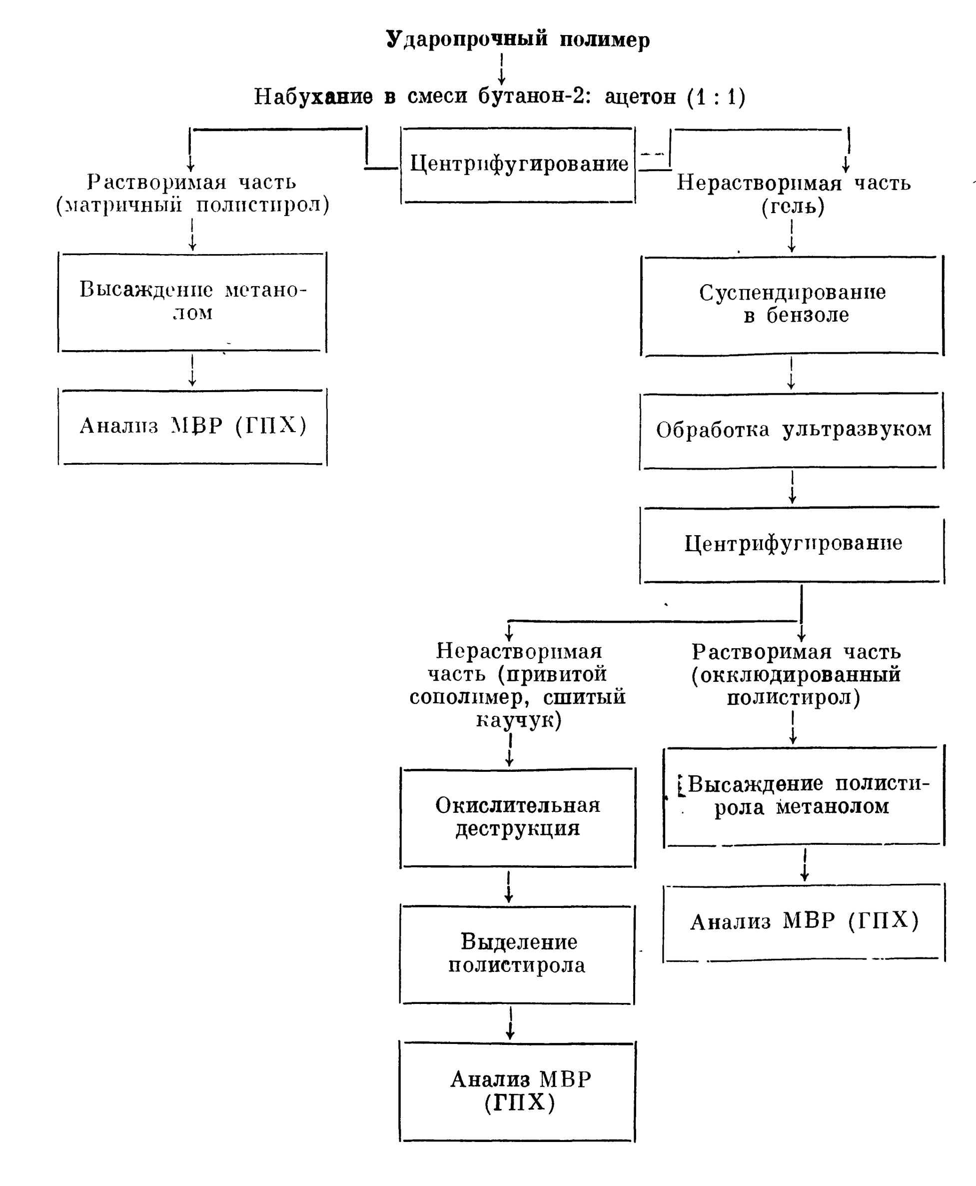
Можно предполагать, что именно эти связи в первую очередь будут расходоваться на образование привитого продукта. По данным Енальева с сотр. [67], скорость образования привитого сополимера наибольшая до момента инверсии фаз. Затем она резко замедляется, и при конверсии стирола 50—55% образование привитого сополимера практически прекращается. Однако определение доли привитого сополимера затруднено из-за образования сшитого геля.

Вагнер и Коттер [57] попытались выяснить, как распределяется полистирол в частицах микрогеля, т. е. какая часть его находится в виде окклюзионных включений и какая в виде привитого сополимера. Авторы исследовали образцы товарного ударопрочного полистирола. Гель-фракцию отделяли центрифугированием, высушивали в мягких условиях.

Измерения показали, что даже в хороших растворителях для полистирола и каучука (бензол, толуол) при весьма длительном контакте (до 216 ч, 64—78 °С) диффузии полистирола из микрогеля не происходит, хотя частицы последнего сильно набухают.

Это подтверждает предположение о том, что сшивание макромолекул каучука играет важную роль в повышении стабильности микрогеля и что мембраны, построенные из привитого сополимера, удерживаются химическими, а не физическими связями.

Для того чтобы проанализировать состав продуктов внутри мембран, авторы разрушали их ультразвуком. Действие ультразвука на полимеры, и в частности на полистирол, описано в работах [61, 62]. Подбирая мощность ультразвука, авторы по электронным микрофотографиям следили за степенью разрушения мембран. Мощность 0,56 Вт/(мм²·ч) оказалась достаточной при обработке геля в общем растворителе для полного разрушения сшитых каучуковых мембран. Схема анализа приведена ниже:



По этой схеме анализировали два промышленных сополимера:

	А	Б
В сополимере		
Полибутадиен, вес. %	13,5	6,4
Полистирол, вес. %	84,5	91,5
Добавки (стабилизаторы и др.), вес. %	2,0	2,5
Гель, вес. %	21,8	21,0

Увеличение эффективного объема каучуковой фазы в сополимере $\frac{(\%\ \text{Геля} - \%\ \text{ПБД}) \times 100}{\%\ \text{ПБД}}$	63	228
В гель-фракции		
Полибутадиен, вес. %	62,0	30,2
Полистирол (по разности), вес. %	38	69,8
Привитой сополимер, вес. %	77,7	36,2
Окклюдированный полистирол (по разности), вес. %	22,3	63,8
Степень прививки полистирола к каучуку, % . . .	25,2	19,7

Образцы различались содержанием каучука в 2 раза, однако условия синтеза в очень большой степени влияли на их структуру. Так, содержание гель-фракции в них одинаково и степень прививки полистирола к каучуку довольно близка. Таким образом, различие сводится в основном к доле окклюдированного полистирола, т. е. к размеру микрогеля.

Рис. II.11. **Зависимость энергии разрушения от гидростатического давления:**
1 — ударопрочный полистирол; 2 — АБС-пластик.

Ультразвуковая обработка приводит к уменьшению как $\overline{M}_w$, так и $\overline{M}_n$ и сужению распределения. Такая тенденция характерна для деструкции по закону случайного разрыва цепи (рис. II.11).

Учитывая, что точность определения молекулярного веса методом ГПХ составляет $\pm 10\%$, можно сделать вывод о совпадении молекулярных характеристик матричного и окклюдированного полистиролов.

Сложнее обстоит дело с привитым продуктом. Уменьшение $\overline{M}_n$, возможно, связано с дополнительной обработкой, однако контрольный эксперимент не проводился. Степень прививки полистирола к каучуку оказалась неожиданно низкой. Правда, следует учесть, что при обработке ультразвуком часть привитого полистирола должна была перейти в раствор вместе с окклюдированным.

Для того чтобы оценить эту величину, нужно подвергнуть ультразвуковой обработке контрольный образец привитого полистирола. Во всяком случае приведенные цифры (25,2 и 19,7%) — это нижняя граница.

До сих пор не вполне ясен механизм сшивания привитого сополимера. Анализ промышленных образцов показывает, что готовые продукты практически не содержат фракции привитого несшитого сополимера. В то же время сополимер, образующийся до момента инверсии фаз и сразу после нее, не содержит сшитых частиц микрогеля.

Похоже, что сшивание цепей интенсивно протекает на завершающей стадии процесса, когда конверсия стирола составляет 90% и более. Из возможных реакций, протекание которых может привести к сшиванию цепей, наиболее вероятны следующие:

а) соединение привитых полистирольных радикалов по схеме

$$\cdots\!-\!\left(\begin{matrix}-CH-CH_2-\\ |\quad\quad\\ Ph\quad\quad\end{matrix}\right)_n\begin{matrix}-CH-\dot{C}H_2\\ |\quad\quad\\ Ph\quad\quad\end{matrix} \rightarrow \dot{\mathbf{C}}\mathbf{H}_2\begin{matrix}-CH-\\ |\\ Ph\end{matrix}\left(\begin{matrix}-CH_2-CH-\\ \quad\quad |\\ \quad\quad Ph\end{matrix}\right)_m\!-\cdots$$

б) рекомбинация привитого полистирольного радикала с активированной молекулой каучука (активация может произойти за счет отрыва подвижного атома водорода в α-положении или разрыва непредельной связи в цепи).

в) внутримолекулярное сшивание каучуковых цепей.

В момент затвердевания каучуковых частиц вязкость их резко возрастает. Согласно существующим представлениям константа скорости взаимодействия полимерных радикалов при этом должна уменьшаться. Каким образом возрастает скорость сшивания каучуковых молекул, остается не ясным.

Объем дисперсной фазы, размер частиц и их распределение по размерам во многом определяет свойства композиции. Степень прививки и сшивания микрогеля, концентрация и структура каучука сами по себе также влияют на механические свойства продукта [40—42, 44—56]. Если учесть еще влияние химической структуры матрицы, ее молекулярного веса и МВР, то набирается 10 параметров, определяющих связь структуры композиционного материала с его свойствами.

Роль матрицы достаточно ясна, если сравнить, например, ударопрочный полистирол и АБС-пластик. Влияние молекулярного веса и МВР матрицы на свойства аналогична влиянию этих параметров при синтезе гомополимеров. Обычно стремятся получить МВР матрицы несколько ниже, чем при гомополимеризации, по-видимому, для компенсации эффекта возрастания вязкости в гетерогенной системе.

Тип каучука может сильно влиять на хрупкость при пониженных температурах. Известно, что сополимер, полученный на основе бутадиен-стирольного каучука, обладал низкой ударной вязкостью при 0 °С [68]. Увеличение содержания каучука при прочих равных условиях ведет к возрастанию ударной вязкости, но сопряжено со снижением прочности и жесткости.

Влияние увеличения объема дисперсной фазы (и одновременно размера частиц и, по-видимому, доли привитого сополимера) рассматривали в работе [69]. Авторы смогли при постоянном содержании каучука (6 вес. %) варьировать объем гель-фракции от 6 до 78%. Значения ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве проходили через максимум при объеме гель-фракции около 20%. Модуль Юнга систематически снижался (от $28 \cdot 10^2$ до $3{,}5 \times \times 10^2$ мН/м²). В то же время для АБС-пластиков известно, что доля окклюдированного полимера в промышленных образцах ничтожна.

Влияние среднего размера частиц и распределения по размерам систематически не изучалось. В промышленных образцах размеры частиц обычно колеблются в пределах 1—5 мкм. Утверждается [70], что при широком распределении (1—20 мкм) ударная вязкость снижается.

Увеличение степени сшивания может быть достигнуто введением вулканизирующих агентов. При этом модуль при растяжении возрастает, но ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве снижаются [69].

При получении АБС-пластика смешением латекса привитого сополимера САН на каучуке с САН размер частиц геля составляет 0,1—0,5 мкм.

Зависимость размера частиц дискретной фазы от параметров процесса исследовалась во многих работах. Так, в работе [63] предложен метод расчета среднего диаметра частиц в зависимости от соотношения вязкости непрерывной и дискретной фаз в момент инверсии фаз. Чем больше это отношение, тем меньше размер частиц. Регулировать размер при постоянной скорости перемешивания можно либо изменением молекулярного веса каучука, либо полистирола.

Технологически удобнее использовать каучук различного молекулярного веса. Изменение молекулярного веса полистирола повлечет за собой другие изменения в продукте. Например, введение агентов передачи цепи приведет к изменению степени прививки, а это вызовет понижение межфазного натяжения и уменьшение диаметра частиц.

Увеличение молекулярного веса полибутадиена (с узким МВР, полученного по анионному механизму) приводит к линейному в логарифмических координатах уменьшению среднего размера частиц. Ранее Бергер сообщал об обратной зависимости в тех же координатах размера капель от вязкости каучука по Муни.

Анализ экспериментальных методик не позволяет определить причину столь противоположного вывода.

О влиянии степени прививки полистирола к каучуку на размер частиц после инверсии фаз имеются лишь качественные данные. Чем меньше привитого сополимера, тем больше размер частиц при прочих равных условиях. Это соответствует представлению о роли привитого сополимера как эмульгатора.

Объем гель-фракции в целом увеличивается с ростом размера частиц вследствие лучшей окклюзии полистирола (табл. II.5 и II.6).

Зависимость размера частиц от скорости перемешивания в стадии инверсии фаз рассмотрена в работах [43, 64, 65]. Очевидно, что с увеличением скорости перемешивания размер частиц уменьшается. Сложность заключается в том, что при больших скоростях сдвига происходят деформация и разрушение частиц микрогеля.

Гетерогенный состав сополимеров, упрочненных каучуком, обусловливает повышенную ударную вязкость материала, однако одновременное введение в структуру непредельных связей приводит к быстрому старению материала под действием УФ-лучей.

Таблица II.5. **Содержание компонентов в сополимере и гель-фракции**

Компоненты	А		Б	
	в сополимере, %	в гель-фракции, %	в сополимере, %	в гель-фракции, %
Каучук	13,5	62	6,4	30,2
Окклюдированный полистирол	4,9	22,3	13,4	63,8
Привитой полистирол	3,4	15,7	1,2	6,0

Таблица II.6. **Молекулярно-весовое распределение полистирола**

Компоненты	А			Б		
	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w : \overline{M}_n$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w : \overline{M}_n$
Матричный полистирол до обработки ультразвуком	256	80	3,2	227	51	4,5
после обработки ультразвуком	122	56	2,18	80	32	2,5
Окклюдированный полистирол	94	36	2,6	104	41	2,5
Привитой полистирол после окислительной деструкции каучука	101	18	5,6	75	25	3,0

Существует несколько подходов к решению этой проблемы. Один из них — замена каучука на насыщенные эластомеры. В патентной литературе описано применение акрилатных каучуков, СКЭП (сополимера этилена с пропиленом и нонборненом), хлорированного полиэтилена [39, 71]. Во всех этих случаях происходит образование двухфазной системы. Получение привитых сополимеров представляет известную трудность, так как требуется предварительная активация участков цепи эластомера.

В последние годы предпринимаются попытки получить в промышленном масштабе прозрачные ударопрочные сополимеры стирола. Понизить показатель преломления матрицы можно, проводя сополимеризацию стирола с избытком метилметакриалата [72]. Этот метод позволяет одновременно повысить устойчивость материала к старению. Другой метод — повышение коэффициента преломления каучука путем сополимеризации его с ароматическими соединениями — также запатентован [73]. Общий недостаток этих методов — зависимость n_D от температуры различна для обеих фаз.

Дисперсная система становится прозрачной, если ее размер частиц становится сравнимым с длиной волны видимого света (<0,1 мкм). Этот принцип использован в производстве АБС-пластика [74].

ЛИТЕРАТУРА

1. Литманович А. Д. В кн.: Фракционирование. Под ред. Кантова. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Наметкина и др. М., «Мир», 1972. 650 с.
2. Horie K., Mita I., Kambe H., J. Polymer Sci., A-1, 1969, v. 7, p. 2561—2574.
3. Alfrey T., Lewis C., J. Polymer Sci., 1949, v. 4, p. 221—228.
4. Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С., Высокомол. соед., 1970, Б, т. 12, с. 337—344.
5. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М., «Химия», 1973. 341 с.
6. Тейдзи Ц. Реакции получения синтетических полимеров. Пер. с англ. Под ред. А. П. Сергеева. М., Госхимиздат, 1963. 196 с.
7. Сополимеризация. Под ред. Д. Хэма. Пер. с англ. Под ред. В. А. Кабанова. М., «Химия», 1971. 520 с.
8. Cameron G., Esslemont G., «Polymer», 1972, v. 13, p. 435—446.
9. Шварц М. Анионная полимеризация. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Ениколопяна. М., «Мир», 1971. 666 с.
10. Tobolsky A. V., Boudreau R., J. Polymer Sci., 1961, v. 51, p. 53—64.
11. Ракова Г. В., Коротков А. А., ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 982—986.
12. Коротков А. А., Чеснокова Н. Н., Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 365—369.
13. O'Driscoll K. F., Kuntz I., Polymer Div. Preprints, 1962, v. 3, p. 54—60.
14. Kelly D., Tobolsky A. V., JACS, 1959, v. 81, p. 1597—1605.
15. Gehrke K., Bledzki A., Plaste u. Kautsch., 1971, Bd. 18, S. 87—93.
16. Мягченков В. А., Френкель С. Я., Усп. хим., 1973, т. 42, № 5, с. 827—850.
17. Odian G., Acker T., Rossy A., J. Polymer Sci., 1962, v. 57, p. 661—668.
18. Overberger C. G., Yamoto N., J. Polymer Sci., A-1, 1966, v. 1, p. 3101—3109.
19. Платэ Н. А., Ужинова Л. Д., Высокомол. соед., 1967, А, т. 9, с. 409—413.
20. Голубев В. Н., Коршак В. В., Цейтлин Б. Л., ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 846—851.
21. Malinsky J., Klaban J., J. Makromol. Sci., 1971, v. 3, p. 1071—1078.
22. Тарасов А. П., Цай В. А., Спасский С. С., Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1601—1609.
23. Абкин Д. А., ДАН СССР, 1950, т. 75, с. 403—410.
24. Suzuki M., Miyama H., Fujimoto S., Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, v. 35, p. 62—68.
25. Atherton I. N., North A. M., Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 2049—2056.
26. Horie K., Mita I., Kambe H., J. Polymer Sci., A-1, 1969, v. 7, p. 2561—2574.
27. Whitby G., Gross M., Miller J., J. Polymer Sci., 1955, v. 16, p. 549—556.
28. Claves G., Metz E., Off. Digest Fed. Paint Vurnish Prod. Clubs, 1956, v. 28, p. 858—865.
29. Dobry A., Boyer-Kawenoky F., J. Polymer Sci., 1947, v. 2, p. 90—96.
30. Paxton T., J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 1499—1508.
31. Scott R., J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 279—285.
32. Allen G., Gee G., Nicholson J., «Polymer», 1960, v. 1, p. 56—66.
33. Пат. США 2694692, 1954.
34. Molay G., J. Polymer Sci., A, 1965, v. 3, p. 1267—1272.
35. Andrews E., Proc. Roy Soc., A, 1961, v. 227, p. 562—569.
36. Berger B., J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, p. 2887—2991.
37. Kato K., Polymer Eng. Sci., 1967, v. 7, p. 38—49.
38. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 13. New-York, 1970.
39. Пласт. массы, 1973, № 1, с. 69—71.
40. Meredith C., Rubb. Chem. Technol., 1971, v. 44, p. 1130—1138.
41. Cigna G., J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 1781—1790.
42. Wagner E., Robeson L., Rubb. Chem. Technol., 1970, v. 43, p. 1129—1140.
43. Baer M., J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 10, p. 1109—1116.
44. Грмела В., Петру В., Фирка П., «Механика полимеров», 1971, № 3, с. 545—551.
45. Kerner E., Proc. Phys. Soc., B, 1966, v. 69, p. 808—815.
46. Bragaw C. E., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 86—102.
47. Riess G., Ind. chim. Belgl., 1972, № 12, p. 1097—1116.
48. Keskkula H., Turley S., «Polymer Letters», 1969, v. 7, p. 697—708.
49. Mackenzie J., Proc. Phys. Soc., B, 1950, v. 63, p. 2—14.
50. Schmitt J., J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 533—542.
51. Frazer W., Chem. Ind., 1966, p. 1399—1401.
52. Dinges E., Schuster H., Makromol. Chem., 1967, Bd. 101, S. 200—208.
53. Moore L. D., Moyer W., Frazer W., Appl. Polymer Symp., 1968, v. 7, p. 671—682.
54. Parsons C., Suck E., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 340—349.
55. Ханукаева И. А., Колесников Г. С., Высокомол. соед., 1968, Б, т. 10, с. 418—421.
56. Minoura Y., Mory Y., Imoto M., Makromol. Chem., 1957, Bd. 24, S. 205—211.
57. Wagner E., Cotter R., J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 3043—3049.
58. Voeks J., J. Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 123—132.
59. Mori Y., Minoura Y., Imoto M., Makromol. Chem., 1957, Bd. 25 S. 1—10.
60. Allen P., Ayrey G., Moore C., Scanlan J., J. Polymer Sci., 1959, v. 36, p. 55—60.
61. Gooberman G., Lamb I., J. Polymer Sci., 1960, v. 42, p. 35—42.
62. Smith W., Temple H., J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4613—4619.
63. Rumscheidt F., Mason S., J. Colloid. Interface Sci., 1961, v. 16, p. 238—247.
64. Molay G., Keskkyla H., J. Polymer Sci., A-1, 1966, v. 4, p. 1595—1604.
65. Баллова Г. Д. и др., Высокомол. соед., 1969, т. 11, с. 1827—1832.
66. Wittmer P., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 140—147.
67. Енальев В. Д. и др., Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, с. 1309—1317.
68. Simmons P., Rubb. Plast. Age, 1967, v. 48, p. 442—449.
69. Wagner E. R., Robeson L. M., Rubb. Chem. Technol., 1970, v. 42, p. 641—650.
70. Seward R. J., J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 852—860.
71. Англ. пат. 994924, 1962.
72. Англ. пат. 863279, 1955.
73. Бельг. пат. 638546, 1953.
74. Chem. Eng., 1965, v. 72, № 17, p. 43—45.

Глава III

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

В современной технологии синтеза полистирольных пластиков (включая полистирол, ударопрочные сополимеры стирола и АБС-пластики) доминирующее место занимают процессы свободнорадикальной полимеризации.

При производстве полистирола общего назначения (в том числе пенополистирола) основными являются способы суспензионной полимеризации и полимеризации в массе, причем в первом случае используют периодический процесс. Эмульсионную полимеризацию применяют в сравнительно небольшом масштабе.

Для получения ударопрочных сополимеров стирола с каучуком в мировой практике наиболее широко применяют метод блочно-суспензионной полимеризации, при котором сначала полимеризацию ведут в массе (до достижения конверсии 20—40%), а затем в водной суспензии. Полимеризация в массе (аналогично получению полистирола общего назначения) занимает второе место. В небольшом количестве ударопрочные композиции получают компаундированием полистирола и каучука. АБС-пластики получают в основном эмульсионной полимеризацией. Блочно-суспензионная и блочная полимеризация играют незначительную роль.

Общей тенденцией развития технологии синтеза является увеличение мощности единичных агрегатов как за счет возрастания реакционных объемов, так и за счет интенсификации режимов синтеза. В настоящее время производительность единичных агрегатов синтеза в мировой практике достигает 15—30 тыс. т полимера в год и, по-видимому, будет возрастать и дальше.

Создание подобных агрегатов, постоянно возрастающие требования к качеству продукции ставят сложные задачи перед технологами и проектировщиками. Все большее значение в связи с этим приобретают методы математического моделирования при расчетах новых технологических процессов.

В результате интенсивного развития вычислительной техники появились широкие возможности для разработки теории химических реакторов и приложения ее к расчету реальных химических процессов. Существует обширная литература по данному вопросу.

Полимеризационный процесс характеризуется рядом особенностей Свойства полимерного продукта не определяются однозначно его

химической формулой, а зависят от параметров его молекулярной структуры — от средних молекулярных весов, МВР, типа разветвлений полимерных цепей, последовательности присоединения звеньев, микроструктуры и надмолекулярной структуры материала и т. д. Поэтому кинетическая модель полимеризационного процесса должна включать не только зависимость скорости реакции и конверсии от параметров процесса (как в общей химической технологии), но и уравнения, связывающие параметры процесса с молекулярной характеристикой продукта. Подробнее эти проблемы рассмотрены в обзорах [1, 2].

Поскольку отсутствует единая теория, связывающая параметры структуры полимерного материала с его свойствами, то соответствующие корреляции приходится устанавливать экспериментальным путем. Исследования в этой области представляют самостоятельный интерес и выходят за рамки задач моделирования. Трудность решения этой проблемы обусловлена многими причинами. Известно, что способ приготовления образцов для физико-механических испытаний существенно влияет на их свойства. Получение строго количественной характеристики параметров структуры полимеров на данном этапе развития аналитической техники представляет часто непреодолимую трудность. Например, о проблемах, возникающих при анализе МВР и средних молекулярных весов такого «классического» полимера, как полистирол было достаточно сказано в гл. I.

Помимо свойств готового материала необходимо учитывать поведение расплава (для термопластов) при течении, вязкоэластические свойства растворов и расплавов.

Кинетическая модель, пригодная для расчета реальных технологических режимов, должна быть адекватна экспериментальным данным (с точностью 5—10%) в весьма широком интервале варьирования параметров процесса. Только в этом случае при математическом моделировании процесса на ЭВМ можно рассчитывать на существенный эффект.

Качество кинетической модели процесса, естественно, связано с глубиной проработки механизма и количеством известной кинетической информации. Реально, как будет ясно из дальнейшего, пользуясь только литературными данными, в настоящее время невозможно построить «хорошую» модель и необходимо проводить специальные кинетические эксперименты.

В кинетическую модель процесса входят дифференциальные уравнения расхода мономера (или мономеров), инициатора и других ингредиентов, решаемые совместно с уравнениями, описывающими среднюю степень полимеризации и МВР продуктов.

Расчет молекулярного веса и МВР полимера в большинстве случаев представляет ценность при оптимизации физико-механических свойств готового продукта. Принципы расчета МВР основательно разработаны в теории радикальной и ионной полимеризации, но до создания ЭВМ возможности практического приложения теории были весьма ограничены.

Обзор математических методов, используемых при расчете МВР, дан в работах [2—5]. Сложность проблемы заключается скорее, не в самих расчетах, а в точности экспериментальных данных. С этим связана, например, проблема получения полных кривых МВР и моментов распределения. В то же время очень часто на практике полимерные продукты характеризуют только тремя первыми моментами распределения.

Классическим методом расчета МВР для замкнутой системы (периодический реактор) является прямой метод решения бесконечной системы дифференциальных уравнений для активных и неактивных цепей, рассмотренный впервые Бемфордом и сотр. [8].

Аналитическое выражение для концентрации цепей длиной r (P_r), т. е. для кривой МВР продукта, можно получить только для некоторых упрощенных кинетических моделей (например, для одного типа реакций ограничения длины цепей).

Для открытой системы (непрерывный реактор) стационарное состояние описывается системой алгебраических уравнений материального баланса. В этом случае задача упрощается, так как отпадает необходимость интегрировать дифференциальные уравнения, описывающие изменения концентраций реагентов в системе. Соответственно расширяется возможность получения аналитических выражений для МВР.

Из специальных методов, развитых для расчета МВР, следует отметить метод производящих функций, впервые использованный Ли и Амундсоном [10]. Если вероятность величины X, принимающей дискретные значения 0, 1, 2 ..., равна P_r (при $X = r$), то производящей функцией случайной величины X называется функция $G(S) = \sum_r S^r P_r$.

Использование производящих функций позволяет отказаться от гипотезы квазистационарности по радикалам и упростить вычисления полной кривой МВР или моментов распределения, особенно в случае расчета каскада реакторов [11]. Однако применение метода ограничено областью, в которой кинетические константы не зависят от длины цепи и конверсии.

Последнее ограничение снимается в методе непрерывного варьирования переменного [12]. В этом методе концентрацию молекул полимера данной длины рассматривают как функцию непрерывного, а не дискретного переменного. Физический смысл этого допущения заключается в том, что для больших длин полимерных молекул изменение на одно мономерное звено можно рассматривать как непрерывное изменение.

Связь функции непрерывного переменного с функцией дискретного переменного осуществляется при помощи формулы Эйлера — Маклорена:

$$R = \sum_{j=1}^{\infty} R_j = \int_1^{\infty} R(j)\,dj + \frac{R(i) + R(\infty)}{2}$$

где $R(\infty) = 0$ — нулевая вероятность существования полимера бесконечной длины.

В работе Тиле [13] рассчитаны функции МВР для инициированной полимеризации стирола в проточном реакторе классическим методом прямого интегрирования и непрерывного варьирования переменного. Результаты вычисления практически совпали. Однако для расчета каскада из двух-трех реакторов преимущества метода непрерывного варьирования очевидны.

Кинетическую модель процесса совместно с уравнениями теплового баланса можно использовать для анализа идеализированных моделей реакторов, основными из которых являются:

реактор смешения периодического действия (РПД);

реактор идеального смешения непрерывного действия (РИСНД);

реактор идеального вытеснения непрерывного действия (РИВНД).

Производными от указанных выше моделей являются модели реактора с рециклом, комбинированного реактора, включающего элементы РИСНД и РИВНД, и каскада параллельно и последовательно соединенных реакторов типа РИСНД и РИВНД. Идеализация моделей касается гидродинамического режима их работы и во многих случаях дает хорошее приближение при расчете полимеризационных процессов.

Путем математического моделирования с использованием идеализированных моделей течения можно оценить влияние типа реактора на МВР, молекулярные веса продукта, производительность и конверсию мономера. Одна из задач, возникающих особенно часто, — предсказание работы непрерывного реактора на основании данных, полученных при эксплуатации периодически действующего аппарата.

Приложение теоретических моделей к анализу экспериментальных данных, полученных в промышленных реакторах, связано с преодолением значительных трудностей, обусловленных неидеальным характером течения реакционных потоков и другими факторами. Характер смешения реагентов в большинстве случаев оказывает существенное влияние на МВР продукта, и его необходимо учитывать при масштабировании процесса на основе эксперимента на пилотной установке.

Макрокинетические факторы, влияющие на кинетику процесса в промышленных реакторах, весьма многообразны. Так, адгезия продукта к поверхности может резко изменить условия теплопередачи во времени, недостаточная очистка сырья от воздуха — привести к развитию окислительной деструкции при повышенных температурах, применение шнековых устройств и насосов для транспортировки концентрированных растворов и расплавов полимеров — к механодеструкции полимерных цепей и изменению МВР.

Впервые на зависимость МВР полимера от типа применяемого реактора обратил внимание Денбиг [6], однако систематические работы по теории полимеризационных реакторов стали публиковаться с середины 60-х годов. Первый международный симпозиум по кинетике полимеризационных процессов и расчету реакторов

состоялся в Вашингтоне в 1970 г. [4]. До настоящего времени большинство опубликованных работ по моделированию полимеризационных процессов касается анализа упрощенных теоретических моделей различных механизмов гомополимеризации.

Благодаря ряду обстоятельств (достаточно хорошая изученность механизма полимеризации и доступность кинетической информации, известные значения большинства физических и теплофизических констант) полимеризация стирола сделалась одним из излюбленных объектов математического моделирования. Преобладающая линейность молекулярной структуры и аморфность материала (речь идет о продукте радикальной полимеризации, имеющем наибольшее практическое значение) упрощают проблемы анализа и, по существу, сводят ее к анализу МВР продукта и средних молекулярных весов.

В то же время, как уже отмечалось, в технологии синтеза полистирола нашли применение практически все основные типы полимеризационных реакторов, используются основные фазовые состояния реагентов — гомогенные системы (полимеризация в массе и растворе) и дисперсные (эмульсии, суспензии).

Теоретические модели полимеризационного процесса и экспериментальные данные

Инициированная полимеризация в растворе

Моделирование процесса радикальной полимеризации стирола в бензоле в проточном реакторе смешения описано в работе [7]. Критерии при моделировании — конверсия мономера и МВР полимера. Для экспериментального определения МВР использован метод гель-хроматографии на стандартном приборе фирмы «Waters Ass.».

Кинетическая модель процесса составлена в предположении, что смешение носит идеальный характер, стационарное состояние устанавливается, константы скорости роста и обрыва не зависят от длины цепи и вязкости системы, обрыв происходит только путем рекомбинации, изменения плотности в реакторе не происходит. Кинетический механизм процесса заимствован из работы [8]. Значения кинетических констант выбирались из литературы (критерии выбора неизвестны):

$$k_{р} = 1{,}051 \cdot 10^{7} \exp(-3557/T) \qquad k_{М} = 2{,}31 \cdot 10^{6} \exp(-6377/T)$$

$$k_{об} = 1{,}255 \cdot 10^{9} \exp(-844/T) \qquad k_{П(б)} = 9{,}95 \cdot 10^{10} \exp(-11\,000/T)$$

$$k_{и} = 1{,}58 \cdot 10^{15} \exp(-15\,500/T)$$

Эффективность инициатора (ДАМК) принимали равной 0,60. Для учета влияния растворителя на кинетику полимеризации был использован механизм, предложенный Хенрици — Оливе и Оливе (см. выше). Авторы сравнили данные нескольких публикаций и пришли к выводу, что для расчета конверсии и МВР безразлично, проводить ли коррекцию по константе скорости роста или обрыва. Для

удобства в качестве переменной рассматривали константу скорости обрыва, поскольку она должна зависеть также от вязкости среды.

Теоретическая модель для РИСНД в стационарном состоянии включала алгебраические уравнения для мономера, инициатора и всех живых и мертвых цепей. Рассчитывали полную кривую МВР путем числового интегрирования и конверсию, обе величины сравнивали с экспериментальными.

Эксперимент проводили в пилотном реакторе из нержавеющей стали, диаметром 100 и высотой 125 мм, оборудованном четырехлопастной турбинной мешалкой. Реагенты смешивали предварительно при 0 °С, чтобы добиться полного перемешивания. Стационарное состояние устанавливалось после пропускания через реактор четырех объемов раствора. Температуру в реакторе варьировали от 65 до 85 °С, концентрацию мономера от 30 до 100%, однако максимальную конверсию доводили только до 45%.

Гель-хроматограф был откалиброван по стандартным образцам анионного и радикального полистирола. Коррекцию с учетом аксиального распределения проводили по методу Танга [9].

При анализе результатов основное внимание уделяли влиянию растворителя, термической (спонтанной) полимеризации, вязкости и смешению. При увеличении начальной концентрации стирола свыше 30% отклонения расчетных значений конверсии, молекулярных весов и МВР от экспериментальных становятся значительными. Для того чтобы подтвердить ценность допущения об идеальном характере перемешивания в модельном реакторе, исследовали его динамическую характеристику на смеси глицерин — вода, моделируя вязкость системы. Распределения времен пребывания характеризовались экспонентой даже при вязкости среды в несколько раз большей, чем экспериментально измеренная при полимеризации.

Другой фактор — отсутствие смешения на молекулярном уровне (микросмешение), судя по данным теоретического расчета, проведенного в работе [14] для сходного механизма, должен сказываться только при малых длинах полимерных цепей.

Таким образом, оставалось отнести расхождения вследствие влияния вязкости среды за счет значения элементарных констант в соответствии с качественной теорией гель-эффекта. Позднее теми же авторами были предложены эмпирические уравнения для описания зависимости констант скоростей обрыва и инициирования от вязкости среды, конверсии и молекулярного веса [15].

Полученные уравнения оказались пригодными для расчета процесса, протекающего приблизительно до конверсии 60%. При разработке модели РИСНД делалось дополнительное допущение о том, что доля живых цепей, покидающих реактор, пренебрежимо мала. Это подтвердили проверочные расчеты.

При моделировании процесса в реакторе объемом 5000 л авторам пришлось разрабатывать комбинированную модель для описания гидродинамического режима, поскольку модель идеального смешения не позволяла получить данные, соответствующие эксперименту.

Таким образом, авторам удалось разработать программу для расчета режима работы единичного проточного реактора и каскада последовательно соединенных реакторов смешения с промежуточной подпиткой исходным раствором и рециклом реакционной массы. По их утверждению моделирование оказалось весьма полезным для анализа влияния изменений режима на производительность реактора, молекулярный вес и МВР. Однако ограничения, налагаемые моделью на предельную конверсию, снижают ее ценность для практики.

Суспензионная полимеризация

Рейнхард и Тиле [16] получили математическую модель периодической суспензионной полимеризации стирола, применительно к конкретному промышленному реактору объемом 10 м^3, работающему по эмпирическому подобранному температурному режиму.

Авторы постулировали, что механизм процесса тождествен механизму полимеризации в массе; массообмен между отдельными каплями отсутствует. Для скорости инициирования получено уравнение

$$-d\,[\text{И}]/dt = k_{\text{и}}\,[\text{И}]^{1,2}$$

Изменение частоты вращения мешалки, соотношения фаз, pH воды в исследуемом интервале не влияли на кинетику процесса при условии, что устойчивая суспензия уже образовалась.

Из анализа кинетических кривых было найдено эмпирическое выражение для расчета предельного выхода:

$$\alpha_{\text{пр}} = 2{,}1\,[\text{И}]^{0{,}26}\,5{,}85 \cdot 10^{-3}\,T e^{-0{,}41 \cdot 10^{2}\,[\text{И}]}$$

где T — температура, К.

Экспериментальное значение коэффициента полидисперсности увеличивалось с ростом конверсии. Методом регрессионного анализа было получено выражение вида

$$D = 1 + a\,(T,\ [\text{И}]_0)\,\alpha^3 + b\,[\text{И}]_0$$

где a и b — константы.

Опубликованных данных недостаточно, чтобы использовать предложенную модель для расчетов различных режимов суспензионной полимеризации.

Полимеризация в массе

Термоинициированная полимеризация стирола в массе является основным технологическим процессом синтеза полистирола общего назначения и ударопрочного сополимера стирола с каучуком. Известны различные варианты аппаратурного оформления процесса, включая каскады последовательно соединенных реакторов смешения, аппараты колонного типа, одноступенчатые реакторы смешения и т. д.

Кинетическая модель термоинициированной полимеризации стирола не содержит переменной величины — концентрации инициатора. Другое упрощение связано с зависимостью степени полимеризации только от температуры процесса и независимостью (или слабой зависимостью) МВР от глубины протекания процесса.

Несмотря на эти упрощения (позволяющие, в частности, исключить из рассмотрения вязкость), в литературе отсутствуют данные о кинетике процесса на глубоких стадиях. Спорным остается вопрос об изменении величин элементарных констант (возможность перехода $k_б$ и $k_{об}$ в диффузионную область) и о влиянии разветвления полимерных цепей.

В работе [18] сделана попытка подбора значений элементарных констант на ЭВМ по экспериментальным данным зависимости скорости процесса и среднечислового молекулярного веса от конверсии в изотермическом режиме полимеризации (100—200 °С).

В лаборатории кинетики полимеризационных процессов Института химической физики АН СССР также была предпринята попытка подбора значений элементарных констант в зависимости от температуры и конверсии по экспериментальным кинетическим кривым и значениям среднечислового молекулярного веса ($\overline{M}_n$), измеренным в изотермических условиях в широком диапазоне конверсии, путем решения так называемой обратной задачи. При этом делалось допущение о независимости элементарных констант от длины реагирующей цепи и МВР продукта, накапливающегося в реакционной системе. Последнее допущение имеет значение при расчете неизотермических режимов полимеризации с плавным или ступенчатым изменением температуры по ходу процесса.

В основу модели была положена кинетическая схема, предложенная Майо (см. гл. I). Спорным вопросом является роль образующихся аддуктов в реакции передачи цепи. Выше уже обсуждалась гипотеза о роли аддукта в изменении молекулярного веса на начальной стадии полимеризации стирола. Однако попытки распространить предложенную схему на большие глубины превращения мономера приводят к зависимости

$$\frac{1}{P_n} \approx C_M + C_{AH}\frac{k_{fDA}}{k_{2DA}}\,[\text{M}]^2$$

При этом получается, что концентрация аддукта [AH] убывает с ростом конверсии пропорционально [M]^2 и степень полимеризации увеличивается, что противоречит экспериментальным данным.

Из рассмотрения была исключена также реакция передачи цепи на полимер, приводящая к разветвлению цепей. Это допущение основано на том, что все опубликованные данные по количественной характеристике разветвленности цепей полистирола, полученного методом радикальной полимеризации, показывают незначительное влияние этой реакции на МВР продукта. Большего влияния разветвленности можно ожидать при изучении гидродинамических свойств растворов и расплавов полимера.

Кинетическая схема с учетом механизма инициирования по Майо, передачи цепи на мономер и обрыва цепей соединением радикалов приводит к следующей системе дифференциальных уравнений

$$\frac{dM}{dt} = -k_и M^3 - k_р MR - k_М MR$$

$$\frac{dR_1}{dt} = k_и M^3 - k_р MR_1 - k_М MR_1 + k_М MR - k_{об} RR_1$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{dR_i}{dt} = k_р R_{i-1} M - k_р R_i M - k_М R_i M - k_{об} R_i R$$

$$\frac{dP_i}{dt} = k_М R_i M + \frac{1}{2} k_{об} \sum_{n=1}^{i-1} R_k R_{i-k}$$

Система решалась сначала в предположении о независимости значений элементарных констант от вязкости системы. При решении использован метод производящей функции, позволивший получить полную кривую МВР без учета квазистационарности по радикалам.

Сравнение кинетических кривых, рассчитанных в предположении об установлении квазистационарности по радикалам и без него, показало их совпадение. Поиск констант осуществляли на ЭВМ БЭСМ-4 путем расчета зависимости $k_{об}$ и $k_р$ от конверсии и температуры. Расчеты показали, что обе константы подчиняются аррениусовской зависимости от температуры, $k_р$ слабо уменьшается с ростом α до 97%, $k_{об}$ в изученном интервале температур (100—190 °С) при изменении конверсии 0—97% снижается на четыре порядка.

Полученные зависимости согласуются с качественной теорией гель-эффекта. Изменение значений $k_и$ и $k_М$ оказалось незначительным. Обе функции ($k_р$ и $k_{об}$) с достаточной степенью точности можно записать следующим образом:

$$k_{р\,(\alpha)} = A + \frac{B}{\alpha + C}$$

где $A = 0{,}756 \cdot 10^{10}$; $B = 0{,}89 \cdot 10^{10}$; $C = -0{,}141$.

$$k_{об\,(\alpha)} = \exp\,(A\alpha^2 + B\alpha + C)$$

где $A = 1{,}432$; $B = -7{,}796$; $C = 25{,}663$.

Для проверки полученных зависимостей (и сделанных допущений) были рассчитаны режимы периодической полимеризации с программным изменением температуры с целью получения заданных значений средних молекулярных весов и МВР с интерполяцией и экстраполяцией по температуре в интервале 80—230 °С.

По разработанной программе были просчитаны сначала изотермические режимы. Изменение $D = \overline{M}_w/\overline{M}_n$ по ходу процесса не превышало 10%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Результаты расчета для двухступенчатого режима полимеризации приведены в табл. III.1.

Трудность экспериментальной проверки оказалась связанной главным образом с точностью измерения бимодальных МВР с широ-

Таблица III.1. **Расчетные режимы двухступенчатой термоинициированной полимеризации стирола**

	$\overline{M}_{w,расч}$					
	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	3	6	3	6	3	6
T_1, °С	112	90	90	90	87	88
T_2, °С	189	212	174	200	164	228
α, %	60	36	70	60	75	77

ким значением $\overline{M}$. Для анализируемого механизма было строго показано, что бимодальность должна наблюдаться уже при $\overline{M}_w/\overline{M}_n > 3{,}0$ независимо от характера изменения температуры.

Измерение МВР изотермических образцов, их смесей и образцов, полученных по ступенчатому режиму, было проведено методами хроматографического фракционирования, гель-хроматографии, скоростной седиментации и температурного осаждения. Скорректированные результаты показали достаточно хорошее совпадение с расчетом для области изученных температур (табл. III.2).

Таблица III. 2. **Сравнение расчетных и экспериментально найденных параметров МВР полистирола, полученного термической полимеризацией в массе при ступенчатом наборе температур**

Расчетные значения			Экспериментальные данные						По данным работы [18]	
			фракционирование			температурное осаждения				
$\overline{M}_w \cdot 10^3$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_z/\overline{M}_w$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_z/\overline{M}_w$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_z/\overline{M}_w$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
300	3,00	1,67	384	3,17	1,59	290	2,33	1,49	349	2,91
500	3,00	1,44	666	3,33	1,66	540	3,50	1,62	—	—
700	3,00	1,30	808	3,29	1,49	660	3,10	1,37	—	—
300	6,00	2,72	362	8,20	2,57	350	3,89	1,65	325	4,72
500	6,00	2,11	582	7,44	2,12	488	5,36	1,72	250	4,16
700	6,00	1,46	1032	6,35	1,52	645	6,10	1,55	—	—

При анализе полученных данных следует иметь в виду, что разрешающая способность примененных методов анализа МВР неодинакова для различных фракций. Так, метод фракционирования (по Бейкеру — Уильямсу) дал систематическое завышение значений $\overline{M}_w$ (в среднем на 22%) и $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ (в среднем на 15,6%).

Метод температурного осаждения с регистрацией мутности светорассеянием был впервые применен для анализа образцов с широким

полимодальным МВР. Этот метод малочувствителен к фракциям с $\overline{M}_n < 80\,000$.

В дальнейшем полученная таким образом кинетическая модель процесса была использована: для анализа работы действующих промышленных реакторов с объемом реакционной массы 15 м^3 и для сравнительного анализа различных конфигураций реакторного объема в каскаде проточных реакторов и различных режимов синтеза (изотермического, неизотермического, адиабатического). При решении первой задачи важное значение имел учет различных факторов, специфических для промышленной аппаратуры: неоднородность температурного и концентрационного полей, байпассирование (проскок), действие деструкционных факторов, искажающих МВР продукта и т. д.

Сочетание методов моделирования и экспериментального анализа проб реакционной массы, отобранных из различных точек аппаратуры, позволило разделить действие этих факторов. Так, расчет показал незначительное влияние неоднородности температурного поля в реакторе смешения на МВР продукта.

При решении второй задачи была получена ценная информация о влиянии конфигурации реактора и температурного режима процесса на производительность, конверсию и молекулярный вес и МВР продукта.

В общем виде подход к проблеме оптимизации технологического режима процесса получения полистирола рассмотрен в работе [17] на примере технологической схемы, включающей последовательно соединенные аппараты смешения (РИСНД) и вытеснения (РИВНД). В качестве критериев целевой функции авторы рассматривали конверсию мономера, ширину МВР продукта и степень отклонения параметров МВР от заданных. В зависимости от выбранных весовых коэффициентов и значимости отдельных критериев при минимизации целевой функции получали различные режимы полимеризации в обоих реакторах.

В работе [19] на примере конкретной установки синтеза полистирола в массе, включающей два реактора смешения типа РИСНД и колонну, работающую по принципу вытеснения, решена задача поиска оптимального режима и оптимального соединения реакторов для получения заданной конверсии мономера и заданных средних значений молекулярного веса полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М., «Химия», 1973. 341 с.
2. Вольфсон С. А., Алексанян Г. Г., Максимов Э. И. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., «Химия», 1973. 360 с.
3. Chappear D. C., Simon R. H., Polymerization Reaction Eng., Adv. Chem. Ser., 1969, v. 91, p. 11—21.
4. Shinnar R., Katz S., Polymerization kinetics and reactor design, Chem. React. Eng., 1972, № 109, p. 56—74.

5. Ray W. H., J. Macromol. Sci.—Rev. Macromol. Chem., C, 1972, v. 8, № 1, p. 1—15.
6. Denbigh K. C., J. Appl. Chem., 1951, v. 1, p. 227—239.
7. Duerksen J. H., Hamielec A. E., AIChE J., 1967, v. 13, № 6, p. 1081—1089.
8. Бемфорд К. и др. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. Пер. с англ. Под ред. Ю. М. Малинского. М., Издатинлит, 1961. 341 с.
9. Tung L. H., J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, p. 375, 1261, 1271.
10. Liu S., Amundson N. R., Chem. Eng. Sci., 1962, v. 17, p. 797—811.
11. Ray W. H., Can. J. Chem. Eng., 1967, v. 45, p. 315—325.
12. Zeman R., Amundson N. R., AIChE J., 1963, v. 9, p. 3—16.
13. Herbrich D., Thiele R., Chem. Technol., 1967, Bd. 19, S. 6—15.
14. Tadmor Z., Biezenberger J. A., Ind. Eng. Chem., Fund., 1966, v. 5, p. 336—342.
15. Hui A. W. T., Hamielec A. E., Ind. Eng. Chem., Fund., 1968, v. 8, p. 105—111.
16. Reinhardt H., Thiele R., Plaste u. Kautsch., 1972, Bd. 19, S. 648—655.
17. Shastry J. S., Fan L. T., Erickson L. E., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, p. 3101—3142.
18. Hui A. W. T., Hamielec A. E., J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, p. 749—758.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЯВЛЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛА, ЕГО СМЕСЕЙ И СОПОЛИМЕРОВ

Настоящая часть книги посвящена рассмотрению комплекса механических (деформационных и прочностных) свойств атактического полистирола и сополимеров во всех областях их возможных физических состояний. Основная структурная особенность атактического полистирола, предопределяющая закономерности проявления его свойств, состоит в принципиальной невозможности кристаллизоваться, вследствие чего полистирол принадлежит к числу аморфных полимеров. Важнейшей характеристикой таких материалов служит температура стеклования T_g. Ниже этой температуры стеклообразный полимер остается жестким и по своим механическим свойствам может быть отнесен к упругим хрупким либо упругопластичным телам. Границе между этими состояниями, в которых поведение полимера различно, соответствует температура хрупкости T_x. Диапазон температур, лежащий между T_x и T_g, называют областью вынужденно-эластического состояния, а ниже T_x — областью хрупкого состояния материала. Однако в обоих состояниях стеклообразного полимера вся накапливаемая деформация (в том числе и после перехода через так называемый предел текучести) в принципе обратима.

После достижения температуры стеклования появляется возможность необратимого (вязкого) течения и наблюдается широкий комплекс разнообразных вязкоупругих (или релаксационных) явлений, происходящих в важном для практических приложений временном масштабе.

Если идти вверх по температурной шкале от T_g, то последовательно достигаются переходная («кожеподобная»), высокоэластическая («каучукоподобная»), эластовязкая и вязкотекучая (или «конечная») области релаксационных состояний полимерного материала. Возможность вязкого течения появляется после перехода через температуру стеклования, но относительная роль эффектов, связанных с обратимыми деформациями или вязким течением, существенно зависит от температуры и условий нагружения, т. е. от того, в какой области релаксационного поведения осуществляется деформирование материала. На количественной оценке жесткости и вязкости полимера в зависимости от температуры и кинетических факторов основано выделение основных областей его релаксационных состояний, границы которых определяются совокупностью соотношений между температурой и скоростью деформирования. Положение температуры основного релаксационного перехода — стеклования также зависит от кинетического фактора.

Исходя из изложенного выше, можно сказать, что изучение закономерностей проявлений механических свойств полистиролов складывается из выяснения температурно-временных границ областей релаксационных состояний и деформационных свойств полимера в пределах каждой области, а также из установления влияния физико-химических особенностей строения материала на положение границ областей и числовые значения показателей его свойств.

Глава IV

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛОВ В ОСНОВНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ОБЛАСТЯХ

Оценка релаксационных свойств полимеров по термомеханическим кривым и вязкоупругим функциям

Основой разделения температурной шкалы на области релаксационных состояний конкретного полимера служат результаты экспериментального исследования температурных зависимостей параметров, характеризующих деформационные свойства или вязкоупругое поведение материала, которые измеряются в нормированных условиях по величине и длительности действия нагрузки. Такого рода температурные зависимости какого-либо параметра в общем случае называются термомеханическими кривыми.

Для получения количественной однозначной оценки свойств материала недостаточно измерения условных показателей его «жесткости», «податливости» или «вязкости», а необходимо воспользоваться какой-либо достаточно общей моделью механического поведения полимера как сплошной среды, измерить константы, входящие в эту модель как основные количественные характеристики материала, и установить их взаимосвязь с его строением и составом. Такими общими простейшими моделями поведения среды может быть упругое (гуковское) тело, свойства которого определяются модулями упругости, вязкая (ньютоновская) жидкость, показателем поведения которой служит ее вязкость, и линейное вязкоупругое тело, характеризуемое набором значений времен релаксации и отвечающих им величин модулей (релаксационным спектром) или различными вязкоупругими функциями. Последняя модель наиболее важна для полимерных материалов, однако ее применимость ограничена областью малых деформаций и напряжений, в которой эти величины пропорциональны друг другу (т. е. связаны между собой линейно).

Опыт, в котором определяется термомеханическая кривая, заключается в измерении какого-либо показателя в зависимости от температуры при фиксированном значении временно́го фактора. Возможный (и очень распространенный) вариант определения термомеханической кривой состоит в проведении измерений при непрерывном изменении температуры во времени по некоторому произвольному (в частном случае, линейному) закону. В этом случае изменение измеряемого показателя деформационных свойств материала во времени однозначно соотносится с температурой, но условия измерений и получаемые значения показателей свойств полимера не привязываются к какой-либо нормированной длительности нагружения (деформирования). Роль кинетического (временно́го) фактора здесь играет скорость изменения температуры.

Наряду с определением термомеханических кривых для исследования релаксационных свойств полимеров широко используют измерения изотермических зависимостей функций, характеризующих вязкоупругое поведение материала, от времени (или частоты деформирования). В принципе эти измерения могут проводиться при любых условиях нагружения, но по причине простоты последующей обработки экспериментальных данных наибольшее распространение получили методы, связанные с исследованием: а) ползучести — развития деформации во времени $\varepsilon\ (t)$ при постоянном напряжении $\sigma_0 = \mathrm{const}$; б) релаксации — спада напряжения во времени $\sigma\ (t)$ при поддержании постоянной деформации $\varepsilon_0 = \mathrm{const}$; в) гармонических колебаний — задании периодических деформаций (или напряжений), изменяющихся по гармоническому закону, с измерением возникающих при этом напряжений (или соответственно деформаций), причем частота нагружения в таких экспериментах варьируется в широких пределах.

В тех случаях, когда выполняется требование линейности вязкоупругого поведения материала, в результате эксперимента получается функция, однозначно характеризующая его поведение. Так, в опыте на ползучесть определяется функция ползучести (или податливость при ползучести) $J\ (t) = \varepsilon\ (t)/\sigma_0$, зависящая от времени, но не от напряжения. В опыте на релаксацию ее заменяет функция релаксации (или релаксационный модуль) $E_R\ (t) = \sigma\ (t)/\varepsilon_0$, также зависящая только от времени, но не от заданной деформации. При гармонических колебаниях роль такой функции играет комплексный динамический модуль $E^* = \sigma/\varepsilon$. Поскольку σ и ε в общем случае не совпадают по фазе, E^* представляется как $E^* = E' + iE''$, где E' — действительная компонента комплексного модуля, равная отношению той части напряжения, которая совпадает по фазе с деформацией, к задаваемой деформации, а E'' — мнимая компонента комплексного модуля, соответственно равная отношению той части напряжения, которая отстает по фазе от деформации на угол, равный 90°, к задаваемой деформации. В линейной области E' и E'' могут зависеть от частоты (аналога времени при гармонических колебаниях), но не зависят от σ или ε. Вместо комплексного модуля используется также обратная ему величина комплексной динамической податливости $J^* = 1/E^*$.

Все перечисленные выше вязкоупругие функции (а также любые другие, которые могут быть получены при произвольных временных режимах нагружения) не независимы, а отражают наиболее фундаментальную характеристику полимера — его релаксационный спектр. Вследствие этого функции $I\ (t)$, $E_R(t)$, $E^*\ (\omega)$ количественно взаимосвязаны между собой, так что в принципе может быть осуществлен переход от одной из них (измеренной) к другим. Это также означает, что нахождение любой вязкоупругой функции дает адекватную и эквивалентную информацию о свойствах исследуемого материала.

Измерения любых вязкоупругих функций могут выполняться при различных геометрических схемах нагружения, иэ которых основное значение имеют простой сдвиг и одноосное растяжение. Применяют также экспериментальные схемы, основанные на создании режима гидростатического сжатия или некоторого сложно-напряженного состояния. Значения параметров, получаемых при простом сдвиге и одноосном растяжении, связаны между собой, так что в принципе безразлично, какова выбранная геометрическая схема деформирования исследуемого образца. Так, если измерения проводятся в области малых деформаций, то модуль E, измеренный при растяжении, связан с модулем G, определенным при сдвиге, соотношением

$$G = E/2\,(1+\mu); \quad E = 2G\,(1+\mu)$$

где μ — коэффициент Пуассона.

При температурах, лежащих выше области стеклования, можно принять, что $\mu \approx 0{,}5$, что отвечает отсутствию изменений объема образца при растяжении. Если $\mu = 0{,}5$, то $E = 3G$. В области стеклообразного состояния μ уменьшается до значений, близких к 0,33. Обозначения E и G будут использоваться ниже для того, чтобы различить вязкоупругие функции, полученные при растягивающих или сдвиговых деформациях. Существование же простого соотношения между E и G делает выбор той или иной геометрической схемы нагружения неимеющим принципиального значения.

Поскольку необходимо определение функции двух переменных $f(T, t)$, а эксперимент всегда доставляет только отдельные сечения этой функции при различных фиксированных значениях одного или другого аргумента, возникает проблема минимизации объема экспериментальных измерений, необходимых для получения всей функции $f(T, t)$. Конечно, в общем случае всегда можно провести большое число измерений, например изотермических зависимостей $f(t)$ при варьировании $T = T_{0,i}$, в широких пределах и, получив достаточное количество сечений $f(t, T_{0,i})$, построить всю функцию $f(T, t)$. Однако этот путь чрезвычайно трудоемок и малоплодотворен. Гораздо больший интерес представило бы установление связи между нормальными сечениями $f(T, t_0)$ и $f(T_0, t)$ трехмерной поверхности, которой можно представить функцию двух аргументов $f(T, t)$. Очевидно, что если аргументы независимы, то такая связь существовать не может. Но для очень многих полимерных материалов между аргументами T и t существует глубокая внутренняя связь. Физическим основанием для этого является то обстоятельство, что характер функции $f(t)$ определяется релаксационным механизмом деформаций, а времена релаксации, в свою очередь, зависят от температуры.

Высказанные соображения обобщаются принципом температурно-временной (или частотной) суперпозиции или, точнее, температурно-временной аналогии. Согласно этому принципу, одинаковых значений f можно достичь либо варьированием температуры, либо изменением кинетического фактора — длительности нагружения — при любой другой температуре. Это может быть записано в виде следующего равенства:

$$f(T_1, t) = f(T_2; t a_T) \qquad \text{(IV.1)}$$

где «фактор приведения» a_T зависит от выбора температур T_1 и T_2 и по своему физическому смыслу представляет собой отношение характерных времен релаксации полимера при температурах T_1 и T_2.

Наиболее часто используемое на практике следствие принципа температурно-временной аналогии состоит в расширении временного диапазона определения функции f при данной температуре T_1 путем измерения ее значений при другой температуре T_2 примерно в том же самом относительно узком диапазоне изменения t, в котором измерения выполнялись при T_1. Согласно формуле (IV.1) момент времени t при $T = T_2$ отвечает (аналогичен) иному моменту времени, а именно $t a_T$, при температуре $T = T_1$, а a_T может на многие десятичные порядки отличаться от единицы из-за очень сильной температурной зависимости скорости релаксационных процессов. Поэтому такие измерения позволяют расширять исследованную область значений f при температуре T_1.

Практически использование принципа температурно-временной аналогии основано на совмещении (сращивании) изотермических зависимостей $f(t)$, полученных при различных температурах, путем их параллельного сдвига (приведения) вдоль оси $\lg t$ до слияния в единую обобщенную зависимость $f(t a_T)$, отвечающую некоторой произвольно выбранной температуре приведения T_0. Совокупность расстояний от исходных кривых, найденных экспериментально при различных температурах T, до обобщенной зависимости, построенной при температуре приведения T_0, составляет зависимость a_T от разности температур $(T - T_0)$.

При изменении температуры приведения, выбор которой совершенно произволен, обобщенная зависимость $f(t_{a_T})$ перемещается целиком вдоль оси $\lg t$, а вид функции $a_T(T)$ не меняется, смещается лишь начало отсчета. Таким образом, форма обеих функций $f(t_{a_T})$ и $a_T(T)$ инвариантна по отношению к выбору температуры приведения. Смысл этого результата можно сформулировать как вывод о том, что с изменением температуры характер вязкоупругих процессов (и стоящих за ними релаксационных явлений) остается одним и тем же, изменяется только лишь их временной масштаб. Этот результат связан с основным допущением, лежащим в основе принципа температурно-временной аналогии, согласно которому температурная зависимость всех времен релаксации материала одинакова. Из сказанного выше следует, что две функции — $f(t a_T)$ и $a_T(T)$ — оказываются достаточно представительными характеристиками вязкоупругих свойств материала, полно передающими все особенности поведения функции двух аргументов $f(t, T)$. Именно этим способом построены практически все обсуждаемые в последующих разделах

конкретные вязкоупругие характеристики рассматриваемых полимеров.

Наиболее очевиден способ перехода от термомеханической кривой к вязкоупругой функции, если термомеханические испытания проводятся так, что определяется набор значений функции $f(T_i, t_0)$ при различных температурах T_i. Тогда, если известна зависимость $a_T(T)$, то соответствующие значения вязкоупругой функции определяются для ряда значений t при температуре T_0 как $f[T_0; ta_T(T_i)]$, т. е. для моментов времени $t_i = t_0 a_T(T_i)$.

Рис. IV.1. Схема построения вязкоупругой функции по результатам измерений термомеханической кривой при различных температурах и одной и той же продолжительности нагружения.

Схематично эта процедура представлена на рис. IV.1, где набор точек A, B... H представляет собой значения $f(t_i, T_0)$. Затем эти точки смещаются вдоль оси $\lg t$ на отрезки Aa, Bb, Cc ... Hh, равные $\lg a_T(T_i)$, что дает значения вязкоупругой функции $f(T_0, t_i)$. Здесь за температуру приведения выбрана та, при которой получена точка A.

Принципиальный интерес представляет общая процедура перехода от термомеханической кривой, полученной при непрерывном изменении температуры во времени по некоторому закону $f[T(t)]$, к вязкоупругой функции. Общее решение этой проблемы состоит [1] во введении приведенного времени деформирования t_r, вычисляемого как

$$t_r = \int_0^t \frac{dt'}{a_{T_0}[T(t')]} \qquad \text{(IV.2)}$$

где a_{T_0} — рассматривавшийся выше фактор приведения, отнесенный к выбранной температуре T_0.

Формула (IV.2) позволяет решить поставленную задачу в общем виде. Практический интерес представляет придание полученному решению конкретного вида, что требует выбора закона изменения температуры во времени и аналитического представления функции $a_T(T)$. В литературе рассматривались возможности использования различных задаваемых режимов изменения температуры $T(t')$. Наибольший интерес представляет нагревание образца по линейному закону:

$$T = T_{\text{н}} + kt'$$

где $T_{\text{н}}$ — исходная температура, с которой начинается эксперимент; k — скорость повышения температуры.

В качестве примера функции a_T целесообразно рассмотреть так называемое уравнение Вильямса — Лэндела — Ферри, которое с хорошей точностью описывает температурную зависимость релаксационных свойств полимерных материалов, и в частности полистирола. Эта функция имеет вид

$$a_{T_0}(T) = \exp\left[\frac{-c_1(T-T_0)}{c_2+(T-T_0)}\right] \qquad \text{(IV.3)}$$

где c_1 и c_2 — эмпирические постоянные.

Явное выражение, устанавливающее соответствие между t_r и t для записанной функции $a_{T_0}(T)$ и линейного во времени изменения температур, получается после выполнения интегрирования по формуле (IV.2), что дает [2]:

$$t_r = \frac{c_1c_2\exp c_1}{k}\left[Q(y) - Q(y_{\text{н}})\right] \qquad \text{(IV.4)}$$

где $Q(y)$ выражается как

$$Q(y) = \frac{\exp(-y)}{y} + \mathrm{Ei}(-y)$$

а

$$y = \frac{c_1c_2}{c_2+T-T_0} = \frac{c_1c_2}{c_2+(T_{\text{н}}+kt')-T_0}; \quad y_{\text{н}} = \frac{c_1c_2}{c_2+T_{\text{н}}-T_0}$$

Таким образом, t_r выражается через t' посредством функции $Q(y)$, в которую входят экспонента и интегральная показательная функция Эйлера $\mathrm{Ei}(-y) = -\int_{-y}^{\infty}(e^{-t}/t)\,dt$, а также константы, характеризующие свойства полимера (c_1 и c_2), выбранный режим испытаний ($T_{\text{н}}$ и k) и принятое значение температуры приведения T_0. Таблицы функций e^{-y} к $\mathrm{Ei}(-y)$ имеются в справочной литературе, так что переход от t' и t_r по формуле (IV.4) осуществляется без труда. Характер функции $Q(y)$ показан на рис. IV.2, построенном в полулогарифмическом масштабе.

Полученные выводы, основанные на использовании температурной зависимости фактора приведения в форме (IV.3), в качестве частного случая содержат также результаты, относящиеся к другому широко распространенному виду функции $a_{T_0}(T)$, а именно к экспоненциальной зависимости времени релаксации от обратной температуры, предсказываемой согласно формуле Френкеля — Эйринга — Андраде. Эта зависимость получается как следствие уравнения (IV.3), если положить, что $c_2 = T_0$. Тогда

$$a_T \sim \exp(-c_1c_2/T) \quad \text{или} \quad a_{T_0}(T) = \exp\left[-\frac{c_1(T-T_0)}{T}\right] \qquad \text{(IV.5)}$$

Константа c_1 в этом случае связывается с обычно используемым параметром — энергией активации E релаксационного процесса простым соотношением:

$$c_1 = E/Rc_2 = E/RT_0$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Использование принципа температурно-временной аналогии позволяет указать довольно общий способ нахождения a_T. Для его реализации достаточно экспериментально определить вид вязкоупругой функции $f_0(t)$ при одной температуре приведения и зависимость $f(t)$ при любом программируемом законе изменения температуры. Тогда $a_T(T)$ может вычисляться как [1, 2]:

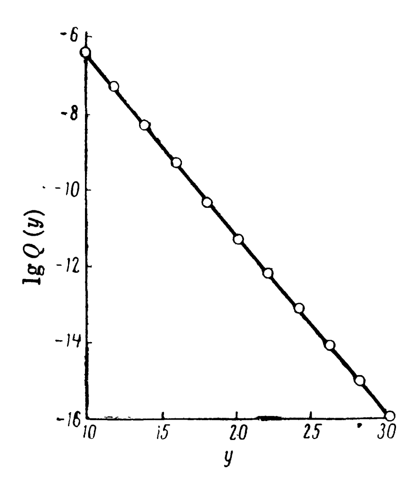


Рис. IV.2. Функция $Q(y)$.

$$a_T(T)=\frac{df(t)}{dt}\bigg/\frac{df_0(t)}{dt} \qquad \text{(IV.6)}$$

причем каждому значению t, при котором вычисляются производные, отвечает определенное значение температуры T, поскольку соответствие между t и T устанавливается законом изменения температуры во времени.

Формула (IV.6) может быть весьма полезна как довольно простой способ определения $a_T(T)$, т. е. полной температурной зависимости времен релаксации всего по двум экспериментальным кривым.

Изложенные выше теоретические соображения приводят к следующим заключениям, на которых базируется рассмотрение поведения полимера в различных областях его релаксационного состояния. Наиболее простая и однозначно трактуемая характеристика свойств материала при различных режимах нагружения отвечает линейной области его механического поведения, когда деформации достаточно малы, чтобы соблюдалась пропорциональность между деформациями и напряжениями. В этой области значения вязкоупругих функций, характеризующих поведение материала, зависят от температуры и временного фактора $f(T, t)$. Поэтому области релаксационных состояний, для которых характерны те или иные значения функции f, т. е. «жесткости» или «податливости» полимера, разграничиваются как по T, так и по t. Аргументы T и t для «термореологически простых» материалов взаимосвязаны принципом температурно-временной аналогии. Это позволяет в огромном масштабе расширить временные диапазоны определения изотермических вязкоупругих функций на основании экспериментов, проводимых при различных температурах («метод суперпозиции»); характеризовать весь комплекс вязкоупругих свойств материала с помощью двух фукнций — любой изотермической зависимости вязкоупругих свойств и температурной зависимости фактора приведения; устанавливать взаимное соответствие между результатами термомеханических испытаний, проводимых в неизотермических условиях нагружения, и изотермическими вязкоупругими функциями.

Вязкоупругие свойства линейных полистиролов с узкими молекулярно-весовыми распределениями

Наиболее определенно и однозначно особенности механических свойств полимеров выявляются при изучении поведения образцов с узкими молекулярно-весовыми распределениями (МВР), в идеальном случае — монодисперсных образцов, когда основные закономерности влияния химического строения и длины цепи на релаксационные свойства материала не смазываются наложением эффектов, обусловленных присутствием в полимере фракций с различными вязкоупругими характеристиками. Поэтому результаты изучения вязкоупругих свойств полимеров с узкими МВР принципиально важны для установления общих количественных закономерностей проявлений вязкоупругих свойств полимера.

Типичный пример результатов измерений $G'(\omega)$ для одного образца полистирола приведен на рис. IV.3 (по [3]).

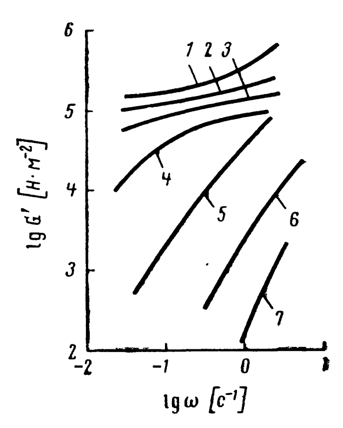


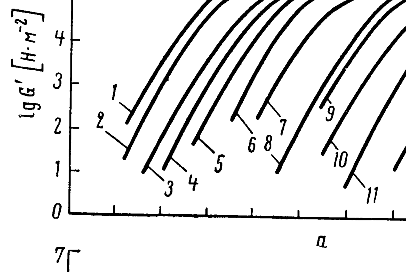
Рис. IV.3. Частотные зависимости модуля упругости полистирола с молекулярным весом $1{,}67 \cdot 10^5$ и узким МВР при различных температурах:
1 — 130 °С; 2 — 140; 3 — 150; 4 — 160; 5 — 180; 6 — 200; 7 — 220 °С.

Полная характеристика измеренных зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для серии полистиролов с узкими МВР в широком диапазоне изменения молекулярного веса представлена на рис. IV.4 (по [3]). Эти графики получены приведением изотермических зависимостей компонент комплексного модуля упругости, измеренных в относительно узких частотных диапазонах при различных температурах (как это показано на примере, представленном на рис. IV.3), к температуре приведения, выбранной здесь равной 160 °С. Для полноты картины на рис. IV.5 (по [4]) представлены характеристики вязкоупругих свойств полистиролов различных молекулярных весов с узкими МВР в виде временных зависимостей релаксационного модуля $G_R(t)$ и податливости при ползучести $I(t)$.

Возможность применения принципа суперпозиции, с помощью которого построены графики на рис. IV.4 и IV.5, столь наглядно представляющие основные релаксационные области вязкоупругого поведения полистиролов, обычно полагается доказанной, по крайней мере применительно к аморфным гомогенным полимерам. Однако заранее нельзя быть уверенным в справедливости этого принципа, особенно вблизи областей релаксационных переходов, где часть релаксационных процессов может «заморозиться» и начинает проявляться другая группа вязкоупругих явлений, характеризуемая своим ходом температурной зависимости кинетики релаксации. Для полистиролов это явление, приводящее к резкому отклонению от

Рис. IV.4. Частотные зависимости компонент комплексного динамического модуля упругости при сдвиге, приведенные к 160 °С для полистиролов с различным молекулярным весом и узким МВР:

1 — $5,81 \cdot 10^5$; *2* — $5,13 \cdot 10^5$; *3* — $3,51 \cdot 10^5$; *4* — $2,75 \cdot 10^5$; *5* — $2,15 \cdot 10^5$; *6* — $1,67 \cdot 10^5$; *7* — $1,13 \cdot 10^5$; *8* — $5,87 \cdot 10^4$; *9* — $4,69 \cdot 10^4$; *10* — $2,89 \cdot 10^4$; *11* — $1,48 \cdot 10^4$; *12* — $8,9 \cdot 10^3$.



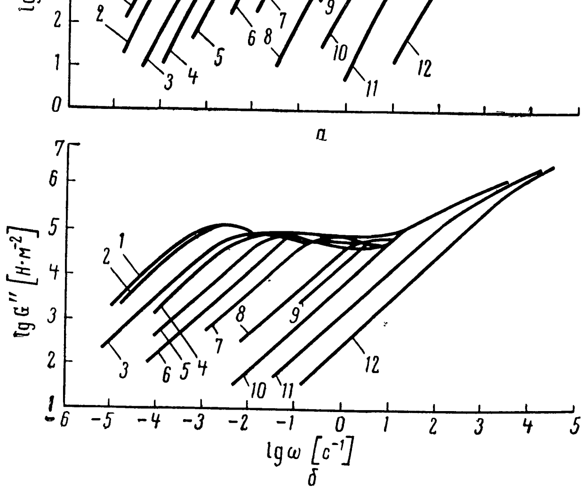
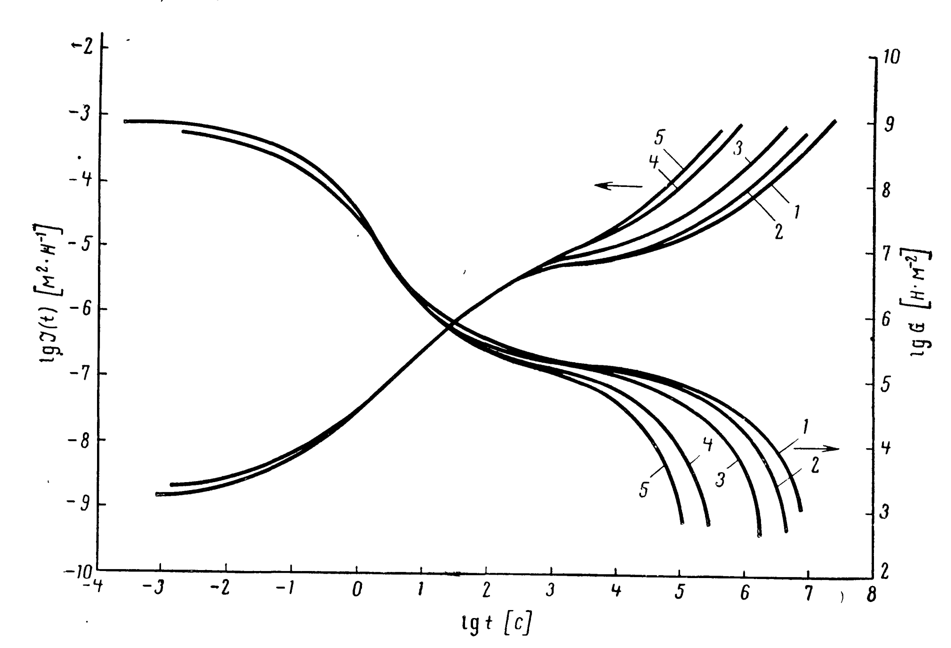


Рис. IV.5. Релаксация напряжений и ползучесть полистиролов с различным молекулярным весом и узким МВР при 110 °С:

1 — $2,67 \cdot 10^5$; *2* — $2,39 \cdot 10^5$; *3* — $1,93 \cdot 10^5$; *4* — $1,25 \cdot 10^5$; *5* — $8,0 \cdot 10^4$.



выполнения принципа температурно-временной суперпозиции, наблюдается для низкомолекулярных образцов в области, непосредственно прилегающей к температуре стеклования [5] (рис. IV.6). Хотя данные такого рода для полистирола немногочисленны и относятся к низкомолекулярным членам ряда, все же эти результаты заставляют с осторожностью относиться ко всем новым случаям применения принципа суперпозиции, например при переходе от гомополимера стирола к сополимерам или при наполнении полимера активным наполнителем и т. п.

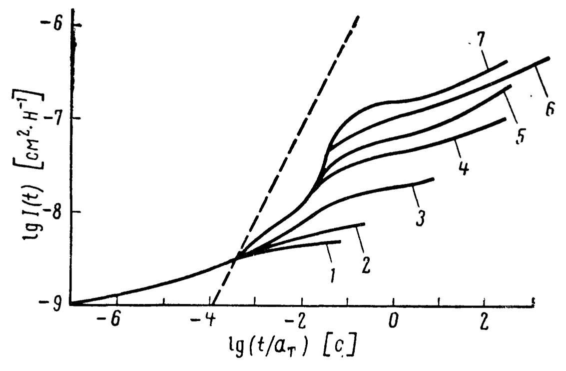


Рис. IV.6. Податливость полистирола с молекулярным весом 3400 при различных температурах (все кривые приведены к 100,6 °С); пунктир — развитие деформаций вязкого течения, выраженных как lg (t/η) при 100,6 °С):

1 — 70,0 °С; *2* — 75,0; *3* — 79,8; *4* — 84,3; *5* — 89,9; *6* — 94,3; *7* — 100,6 °С.

Рассмотрение рис. IV.4 и IV.5 отчетливо обнаруживает существование основных релаксационных областей, типичных для аморфных линейных полимеров. Диапазону постоянных значений модулей сдвига порядка $2 \cdot 10^5$ Н/м^2 на горизонтальных участках кривых (области плато) отвечает высокоэластическое (или каучукоподобное) состояние (поведение) полистиролов. Области резкого падения модулей и роста податливости соответствует достижение вязкотекучего состояния. Между этими областями лежит довольно ограниченная для полимеров с узкими МВР область эластовязкого поведения. По другую сторону от плато высокоэластического поведения наблюдается возрастание жесткости полимеров, связанное с переходом к кожеподобному состоянию. Эта область наиболее полно представлена на рис. IV.5, который построен для более низкой температуры приведения, чем рис. IV.4. Таким образом отчетливо выявляется не только вся область кожеподобного состояния, но и обнаруживается переход к стеклообразному состоянию полистиролов, чему отвечает достижение практически постоянных значений модуля упругости при сдвиге, близких к $1 \cdot 10^9$ Н/м^2 (модуль упругости при растяжении при этом составляет $(2,5—3) \cdot 10^9$ Н/м^2).

Представленные на рис. IV.4 и IV.5 экспериментальные данные позволяют также в качественной форме указать, каков характер влияния молекулярного веса полистирола на положение границ релаксационных областей. Видно, что длина цепи никак не влияет на свойства стеклообразного, кожеподобного и каучукоподобного материалов. Это связано с тем, что вязкоупругие свойства полимера в этих областях обусловлены релаксационными процессами, происходящими в пределах кинетического (или динамического) сегмента, величина которого не зависит от длины цепи в целом. Положение радикально изменяется при переходе к области эластовязкого и вязкотекучего состояний, в которых поведение полимера определяется релаксационными процессами, захватывающими несколько сегментов и макромолекулярную цепь в целом. Здесь с повышением молекулярного веса переход к области вязкого течения, требующий вовлечения в релаксационный процесс всей полимерной цепи, смещается в изотермических условиях в сторону большей длительности нагружения (или, что то же самое, меньших частот деформирования). Это означает, что для того чтобы с повышением молекулярного веса при одной и той же нагрузке обнаружить вязкое течение образца (например, если для этого требуется достижение определенной величины необратимой деформации), необходимо резко увеличить продолжительность наблюдения за развитием деформации полимера.

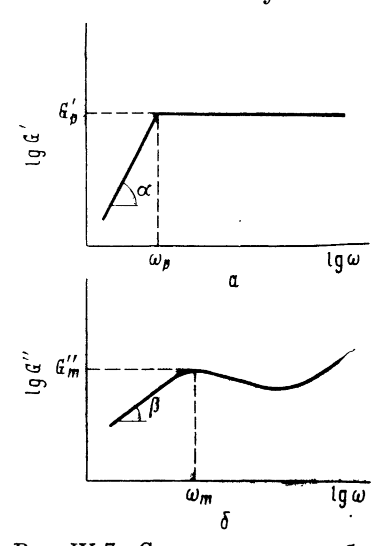


Рис. IV.7. Схематическое изображение характерных точек динамических вязкоупругих функций при переходе из области вязкотекучего состояния к плато высокоэластичности.

Ход частотных зависимостей динамических вязкоупругих функций (компонент комплексного модуля упругости, измеренного при сдвиговых деформациях) в области перехода от вязкотекучего состояния к плато высокоэластичности схематично представлен на рис. IV.7, на котором опущена переходная эластовязкая область, практически играющая незначительную роль для монодисперсных полимеров. Для всего полимергомологического ряда полистиролов некоторые константы, определяемые из рис. IV.7, остаются постоянными, а именно:

$$\operatorname{tg}\alpha = 2 \text{ и } \operatorname{tg}\beta = 1$$

При этом $G'_p \approx 2 \cdot 10^5$ и $G''_m \approx 1 \cdot 10^5$ Н/м² также не зависят от молекулярного веса полистирола, а отношение G''_m/G'_p близко к 0,5.

Указанный характер хода зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в области вязкотекучего состояния позволяет представить их аналитическими выражениями вида

$$G' = A_G\omega^2; \quad G'' = \eta'_0\omega$$

где константы A_G и η'_0 определяют положение вязкоупругих функций относительно частотной (временно́й) шкалы.

Числовые значения характерных констант зависят от молекулярного веса полистирола и температуры. Положение точек ω_p и ω_m на рис. IV.7, отвечающих переходу из вязкотекучего в высокоэластическое состояние, определяется значениями констант A_G и η'_0, через которые они выражаются (в с⁻¹) следующими приближенными соотношениями:

$$\omega_p \approx (G'_p/A_G)^{0,5} \approx 4{,}45 \cdot 10^2 A_G^{-0,5} \quad (A_G \text{ в Па} \cdot c^2)$$

$$\omega_m \approx G''_m/\eta'_0 \approx 1 \cdot 10^5 \eta_0'^{-1} \quad (\eta'_0 \text{ в Па} \cdot c) \qquad \text{(IV.7)}$$

Результаты определения зависимости значений A_G от молекулярного веса линейных полистиролов с узкими МВР представлены [3] на рис. IV.8. Данные, относящиеся к определению η'_0, будут подробно рассмотрены в следующей главе, поскольку значение η'_0 эквивалентно наибольшей ньютоновской вязкости расплава.

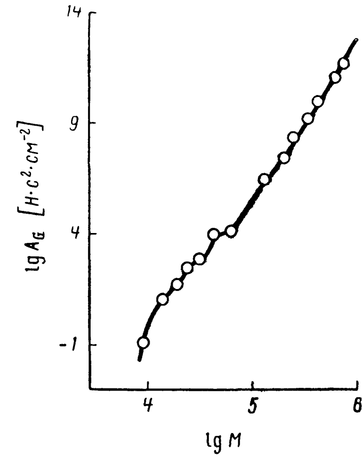


Рис. IV.8. Зависимость коэффициента упругости A_G от молекулярного веса монодисперсных линейных полистиролов при 160 °С.

Тесная связь динамических функций с релаксационной характеристикой расплава может быть получена, если вычислить из A_G и η'_0 характерное время релаксации θ_g, определяемое, таким образом, динамическим методом:

$$\theta_g = A_G/\eta'_0 \qquad \text{(IV.8)}$$

На практике определение времени релаксации через A_G и η'_0 является довольно трудоемкой операцией, так как требует тщательных измерений зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при низких частотах. Более просто и наглядно осуществляется измерение так называемого максимального времени релаксации (по Тобольскому) θ_m, отвечающего конечной, низкочастотной части динамических функций или значениям релаксационного модуля при большой длительности релаксации.

По физическому смыслу θ_g и θ_m эквивалентны друг другу, хотя не обязательно, чтобы они строго совпадали между собой численно. Величина θ_m практически определяется построением зависимости

$G_R(t)$ в полулогарифмических координатах $\lg G_R - t$ (рис. IV.9). При достаточно большой продолжительности релаксации график в этих координатах становится линейным, т. е. описывается формулой $\lg G_R \sim (-t/\theta_m)$, и θ_m находится по значению угла α как

$$\theta_m = -0{,}434 \operatorname{ctg} \alpha$$

Зависимость θ_m от молекулярного веса аппроксимируется степенным выражением вида $\theta_m \sim M^{\beta}$, где значение константы β близко к 3,5. Так, согласно [6], для широкого диапазона молекулярных весов

$$\theta_m = 4{,}76 \cdot 10^{-14} M^{3{,}4}, \text{ с}$$

где приведенное значение коэффициента относится к 115 °С.

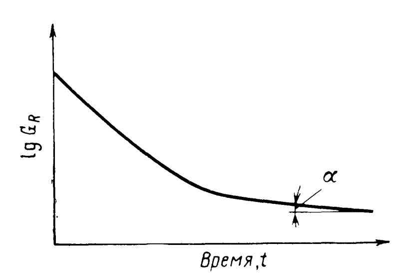


Рис. IV.9. Схема, иллюстрирующая метод определения максимального времени релаксации по Тобольскому.

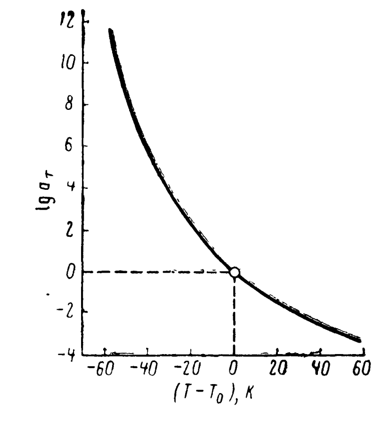


Рис. IV.10. Температурная зависимость фактора приведения, построенная по уравнению Вильямса — Ландела — Ферри.

Количественно зависимость θ_m от температуры описывается функцией $a_T(T)$, которая может быть представлена, например, в форме (IV.3). Если в качестве температуры приведения выбрать 160 °С, то значения констант c_1 и c_2 в этой формуле согласно [3] равны $c_1 = 7{,}14$ и $c_2 = 112{,}1$. Переход к значениям констант c_1 и c_2, отвечающих другой произвольной температуре приведения T_0', производится по следующим формулам, непосредственно вытекающим из уравнения (IV.3):

$$c_1' = \frac{c_1 c_2}{c_2 + (T_0' - T_0)}; \quad c_2' = c_2 + (T_0' - T_0)$$

где T_0 — «старая» температура приведения, равная 160 °С.

График зависимости $a_T(T)$, построенный по формуле (IV.3), показан на рис. IV.10.

Альтернативным представлением уравнения (IV.3) является формула

$$\lg a_T = A + B/(T - T_\infty) \qquad \text{(IV.9)}$$

называемая уравнением Таммана — Фогеля — Фалчера. Эта формула применима [5] для описания температурной зависимости a_T

полистиролов при варьировании их молекулярного веса от 1100 до $8 \cdot 10^5$, причем при выборе в качестве точки приведения температуры стеклования T_g значение $A = -13{,}46$; $B = 389$, а параметр T_∞, как и T_g, зависит от молекулярного веса полимера. Типичные значения этих параметров для практически монодисперсных полистиролов приведены ниже [5]:

$M \cdot 10^{-3}$	1,1	16,4	47	94	122	189	600	800
T_g, °С	34	93	95	97	96,5	98	98	99
T_∞, °С	5	64	66	68	66,5	69	69	70

Разность $T_g - T_\infty$ для всех образцов практически постоянна и равна 29°.

Зависимость времен релаксации от температуры a_T, также как и от молекулярного веса, по форме совпадает с зависимостью от этих факторов вязкости и частот, отвечающих переходу из текучего в высокоэластическое состояние (см. рис. IV.7). Это следует из факта параллельности графиков в области вязкотекучего состояния на рис. IV.4 и IV.5, который, в свою очередь, вытекает из принципа температурно-временной суперпозиции. Поэтому для высокомолекулярных образцов, для которых выполняется этот принцип, справедливо и сделанное заключение о соответствии частот, значений вязкости и времен релаксации [7] (рис. IV.11). Это позволяет ограничиться однократным рассмотрением вопроса о ходе зависимостей характерных констант θ_m, η_0, η_0', ω_m от температуры и молекулярного веса, что и будет сделано в разделе, посвященном описанию вязкостных свойств расплавов полистиролов.

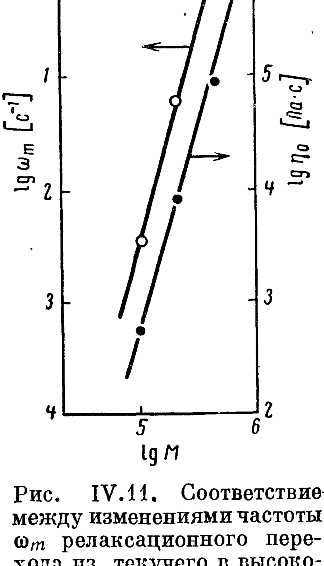


Рис. IV.11. Соответствие между изменениями частоты ω_m релаксационного перехода из текучего в высокоэластическое состояние и вязкости η_0 в зависимости от молекулярного веса для полистиролов с узким МВР, 190 °С.

Температура текучести полистиролов

Соотношение между характерным значением времени релаксации, например θ_m, и кинетическим фактором $\bar{t}$, определяющим продолжительность или скорость нагружения, показывает, в каком физическом (или релаксационном) состоянии осуществляется деформирование полимера и, следовательно, какие деформации — обратимые или пластические — будут иметь преимущественное значение. При этом вместо времени релаксации θ_m может быть использована любая, аналогичная ему по смыслу величина, например характерная частота

ω_m или ω_p, а в роли кинетического фактора $\bar{t}$ может выступать продолжительность деформирования, частота или скорость относительной деформации.

Физическое состояние полимера определяется знаком неравенства: либо $\theta_m \gg \bar{t}$, либо $\theta_m \ll \bar{t}$. В первом случае, когда релаксация не успевает произойти, тело ведет себя преимущественно как упругое, во-втором — когда релаксация протекает полностью в процессе деформирования — как вязкая жидкость. При выборе некоторого постоянного значения кинетического фактора $\bar{t}$ = const существует такая характерная для данного полимера температура, при которой происходит инверсия знака неравенства в записанных выше соотношениях. Выполнение равенства $\theta_m \approx \bar{t}$ должно рассматриваться как определение условий, отвечающих достижению температуры текучести T_f, поскольку при $T > T_f$ становятся доминирующими деформации вязкого течения.

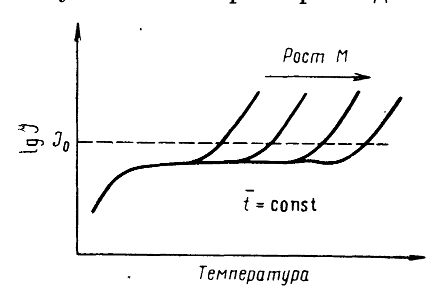


Рис. IV.12. Определение температуры текучести по температурной зависимости изохронных значений податливости для полимеров различного молекулярного веса.

Количественное определение температуры текучести может быть дано на основании измерения изохронных, т. е. отвечающих одному значению $\bar{t}$, зависимостей значений податливости J от температуры. Характер такой зависимости для серии полимеров различного молекулярного веса показан на рис. IV.12. Если о переходе в область вязкотекучего состояния, т. е. о достижении температуры текучести, судить по моменту, когда податливость становится равной некоторому значению J_0, лежащему выше плато высокоэластичности (это отвечает реализации некоторого значения условно выбранной деформации при нормированной нагрузке), то способ оценки T_f, следующий из рис. IV.12, состоит в нахождении точек пересечения пунктирной линии J_0 = const с зависимостями $J(\bar{t}, T)$. Смещение этой точки при изменении молекулярного веса полимера определяет зависимость $T_f(M)$.

Характерный пример определенных таким образом значений T_f в сопоставлении со значениями температур стеклования T_g полистиролов показан [8] на рис. IV.13. Из него следует, что разделение T_g и T_f начинается по достижении некоторой критической длины молекулярной цепи, примерно тогда же, когда стабилизируются значения T_g, а разность $\Delta T_f = T_f - T_g$ резко возрастает с повышением M.

Значения T_f зависят от выбора J_0, т. е. от величины деформации, которая принимается за «достаточно большую» при нормированной нагрузке. Но вид функции $T_f(M)$ должен оставаться одним и тем же независимо от выбора значений J_0, так как графики $J(T)$

в верхней части рис. IV.12, в области вязкотекучего состояния, параллельны для полимеров различных молекулярных весов. Поэтому важно рассмотреть зависимость повышения температуры текучести ΔT_f от длины молекулярной цепи. Рассчитанный по изохронным температурным зависимостям вязкоупругих функций ряда полимеров график зависимости ΔT_f от $(M/2M_c)$ представлен на рис. IV.14 (по [9]). Аналитически эта зависимость выражается формулой

$$\Delta T_f = T_f - T_g = \frac{C \lg (M/2M_c)}{B - \lg (M/2M_c)} \quad \text{(IV.10)}$$

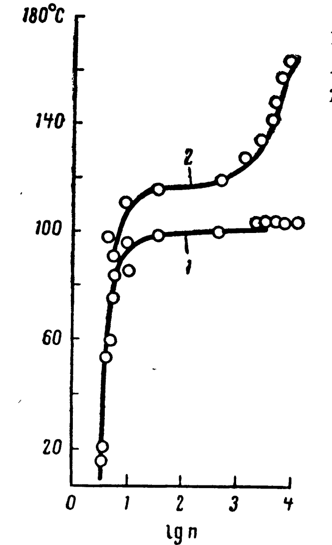


Рис. IV.13. Влияние степени полимеризации n стирола на значения температур стеклования (1) и текучести (2), определенных термомеханическим методом.

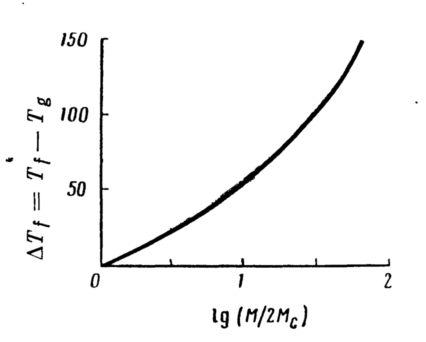


Рис. IV.14. Смещение температуры текучести в зависимости от длины молекулярной цепи.

где для многих полимеров значения констант составляют $B = 3{,}22$; $C = 122$. Величина M_c для полистиролов составляет $(3{,}8 \div 4) \cdot 10^4$. Согласно (IV.10) под M_c можно понимать половину того значения молекулярного веса, при котором разделяются T_g и T_f. Из-за довольно высокого значения M_c полистиролов молекулярный вес не слишком значительно превышает $2M_c$, и поэтому вторым слагаемым в знаменателе формулы (IV.10) можно пренебречь по сравнению с константой B. Это приводит к упрощенной формуле для ΔT_f полистиролов:

$$\Delta T_f = 38 \lg (M/8 \cdot 10^4) = 38 \lg M - 186$$

Если теперь за температуру стеклования полистиролов принять значение около 95 °C, то формула, связывающая температуру текучести с молекулярным весом, примет вид

$$T_f = 38 \lg M - 95 \quad \text{при} \quad M > 8 \cdot 10^4 \quad \text{(IV.11)}$$

Значения температур текучести, рассчитываемые по этой формуле, отвечают началу перехода к области вязкотекучего состояния, определяемому по результатам измерений вязкоупругих функций. Поэтому они оказываются более низкими, чем значения T_f, оцениваемые

термомеханическим методом при продолжительности нагружения $\bar{t}$ около 10—20 с.

В литературе можно найти и другие формулы, связывающие молекулярный вес и температуру текучести полистирола. Например, согласно [10]

$$T_f = 89{,}3 \lg M - 278$$

Эта формула получена на основании измерений деформации при различных температурах, причем нагрузка создавалась собственным весом материала в образце сложной геометрической формы, и дает значения T_f гораздо более высокие, чем формула (IV.11).

Вязкоупругие свойства полидисперсных полистиролов

Такие общие закономерности проявления вязкоупругих свойств, описанные выше для линейных полистиролов с узкими МВР, как существование основных релаксационных областей и переходов между ними, характер влияния на вязкоупругие свойства полимера температуры и частоты (временно́го фактора), роль молекулярного веса, остаются в силе и для полидисперсных полистиролов. Однако все закономерности поведения, весьма четкие для монодисперсных образцов, «расплываются» по мере расширения МВР. При этом установление соответствия между числовыми значениями коэффициентов, характеризующих особенности проявлений вязкоупругих свойств полимеров, и молекулярными параметрами материала требует ответа на два новых вопроса. Во-первых, каким должен быть выбор «среднего» значения молекулярного веса $\bar{M}$, чтобы можно было сопоставить те или иные характеристики монодисперсного и полидисперсного полимеров. И во-вторых, как влияет форма и ширина МВР на свойства полимера и как количественно охарактеризовать это влияние.

Наглядный способ выяснения особенностей поведения полидисперсных полимеров по сравнению с монодисперсными состоит в приготовлении модельных смесей с заданными характеристиками МВР из фракций с очень узкими МВР. Типичный пример результатов исследований такого рода представлен на рис. IV.15 (по [11]). При очень низких частотах зависимости $G'(\omega)$ (*а*) и $G''(\omega)$ (*б*) для моно- и полидисперсных полимеров аналогичны по форме, т. е. в этой области при $\omega \to 0$ можно определить коэффициенты $\eta_0' = \lim (G''/\omega)$ и $A_G = \lim (G'/\omega^2)$. Графики зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ смесей лежат между соответствующими кривыми, построенными для монодисперсных полимеров. Таким образом, параметры η_0' и A_G определяются некоторыми средними значениями молекулярного веса. Какими — это особый вопрос. Величина η_0', эквивалентная наибольшей ньютоновской вязкости расплава, обычно сопоставляется со средневесовым молекулярным весом $\bar{M}_w$ полимера. Попытки сопоставить коэффициент A_G с $\bar{M}_w$ не дали положительного результата, поскольку [11], упругость расплава определяется более высокими

моментами МВР, чем $\bar{M}_w$. Более определенные количественные оценки, основанные на результатах экспериментального изучения полидисперсных полистиролов, неизвестны. Однако для других рядов полимеров (а именно полибутадиенов) было установлено [12], что характерное время релаксации θ_g полидисперсного полимера, выражаемое как A_G/η_0', определяется $\bar{M}_z$. Если предположить, что зависимости $\eta_0(\bar{M}_w)$ и $\theta_g(\bar{M}_z)$ удовлетворительно аппроксимируются степенными функциями с показателями соответственно α и β, то

$$A_G \sim \bar{M}_w^{\alpha} \bar{M}_z^{\beta} \qquad \text{(IV.12)}$$

т. е. $\bar{M}$ должно быть придано некоторое значение среднее между $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_z$ в частном случае, когда $\alpha = \beta$; $\bar{M} = (\bar{M}_w \bar{M}_z)^{0,5}$ и $A_G \sim \bar{M}^{2\alpha}$.

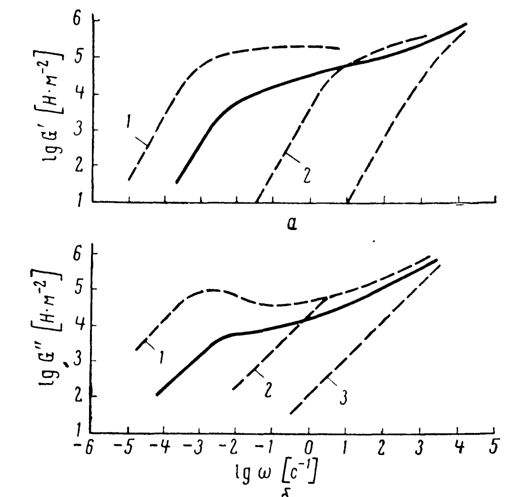


Рис. IV.15. Частотные зависимости компонент комплексного модуля упругости полидисперсного полистирола (сплошные линии), полученного смешением (1 : 1 : 1) трех полимеров с узким МВР и различными молекулярными весами. Пунктиром показаны зависимости $G'(\omega)$ (*а*) и $G''(\omega)$ (*б*) этих полимеров с узкими МВР, 160 °С: *1* — 5,81·10⁵; *2* — 5,87·10⁴; *3* — 8,9·10³.

Применимость тех или иных конкретных соотношений для полидисперсных полистиролов нуждается в экспериментальной проверке, тем более, что имеющиеся данные противоречивы. Так, наряду с указаниями [11] об определяющей роли высших моментов МВР, неоднократно приводились экспериментальные данные [6, 13, 14], свидетельствующие в пользу представления о том, что θ_m пропорционально $\bar{M}_w^{\beta}$, где β лежит в пределах от 3,3 до 4,0. Наиболее полно эта точка зрения отражена на рис. IV.16, где представлены результаты измерений θ_m, выполненных в шести независимых сериях исследований. Тангенс угла наклона прямой линии на этом рисунке составляет 3,3. Предполагалось [15] также вычислять θ_m как средневзвешенное значение θ_m, наблюдаемых отдельно для фракций, составляющих смесь. Прямые сравнения значений максимальных времен релаксации смесей полистиролов с практически одинаковым значением средневесового молекулярного веса подтвердили [16], что расширение МВР полимера приводит к возрастанию θ_m до 40 раз, причем существенно, что наибольшее влияние расширение МВР оказывает на замедление темпа релаксации при большой продолжительности, что связано с изменением длинновременной части релаксационного

спектра. При этом релаксационные кривые полидисперсных полимеров с различными МВР могут пересекаться (рис. IV.17), т. е. полимер, релаксирующий вначале медленнее, при большой длительности выдержки может в конечном счете отрелаксировать быстрее, чем тот, у которого в начальной стадии наблюдался высокий темп релаксационного процесса [14].

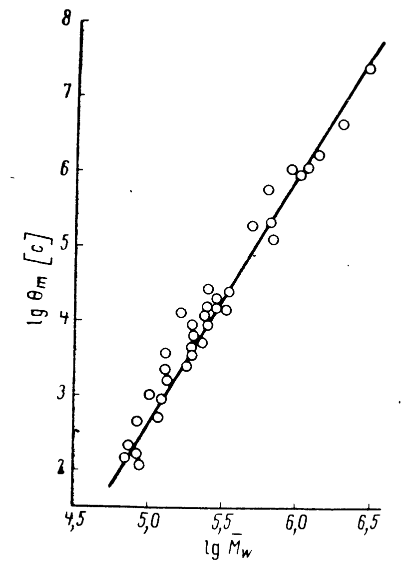


Рис. IV.16. Зависимость максимального времени релаксации при 130 °С полидисперсных полистиролов от $\overline{M}_w$ (сводка по экспериментальным данным шести работ).

Изменение соотношения между скоростями релаксации при различной продолжительности процесса в зависимости от МВР полистирола отражает существенное искажение формы релаксационных спектров, что не может быть описано изменением какого-либо одного параметра при варьировании МВР полистиролов. Этот фактор приводит также к изменению формы динамических функций G' (ω) и G'' (ω). Присутствие низкомолекулярного компонента в смеси приводит не только к смещению динамических функций в сторону более высоких частот, но и устраняет резкость перехода из текучего в высокоэластическое состояние, так что плато функции G' (ω) и переход через экстремальные точки функции G'' (ω) заменяются плавным и монотонным ростом обеих компонент динамического модуля.

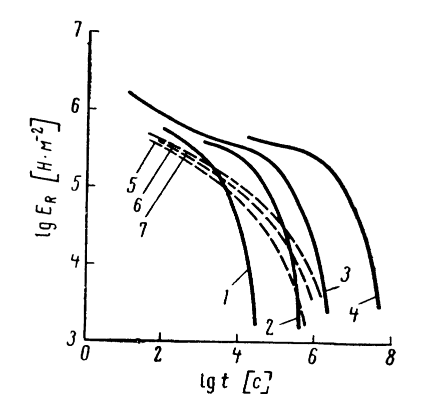


Рис. IV.17. Сопоставление релаксационных кривых для моно- (сплошные линии) и полидисперсных полистиролов (пунктир) при 115 °С. Молекулярные веса (в тыс.) монодисперсных (*1*—8,0 · 10⁴; *2*—1,93 · 10⁵; *3*—2,67 · 10⁵; *4*—8,60 · 10⁵) и полидисперсных полимеров (*5*—$\overline{M}_w$=225 и $\overline{M}_n$=85,6; *6*—$\overline{M}_w$=283 и $\overline{M}_n$=104; *7*—$\overline{M}_w$=295 и $\overline{M}_n$=101).

Именно здесь выделяется специфическая область эластовязкого состояния, которая практически отсутствовала у монодисперсных образцов. В полидисперсных полимерах она начинается в области частот, отвечающих достижению плато G' или максимума G'' наиболее высокомолекулярной фракции, и заканчивается при частотах, при которых все фракции оказываются в высокоэластическом состоянии. Если же МВР полимера достаточно широко и содержит низкомолекулярные фракции, у которых высокоэластическое состояние отсутствует (как показано в примере, приведенном на рис. IV.13), то эластовязкая область захватывает очень широкий диапазон частот, практически поглощая всю область высокоэластического состояния. Тогда экспериментально обнаруживается только непрерывно возрастающий ход функций G' (ω) и G'' (ω) с плавным изменением угла их наклона и лишь с более или менее отчетливо выделяемыми перегибами. Такой вид зависимостей G' (ω) и G'' (ω) характерен для реальных промышленных образцов полистирола с широкими МВР, содержащими как высоко-, так и низкомолекулярные фракции. Тем не менее для полидисперсных полимеров, несмотря на «размазанность» положения границ, можно выделить характерные области частот (или других значений временно́го фактора), в которых доминируют особенности проявлений вязкоупругих свойств, типичные для основных релаксационных областей состояний аморфных полимеров.

Что касается количественного описания вязкоупругих функций полидисперсных полимеров в эластовязкой области, то даже при оценке начальных коэффициентов η_0' и A_G оказалось, что они определяются различными моментами МВР. Поэтому выбор «среднего» значения $\overline{M}$ для полимеров с любым МВР неоднозначен и зависит от того, какой конкретно исследуется параметр. Еще сложнее обстоит дело с проблемой определения некоторой вязкоупругой характеристики полидисперсного полимера, если известны соответствующие характеристики для всего ряда монодисперсных образцов и МВР, описываемые некоторой функцией φ (M) *. Эта задача неоднократно ставилась в теоретических и экспериментальных исследованиях. Однако убедительное и достаточно полное ее решение, пригодное для широкого круга полимерных систем, пока отсутствует.

Применительно к области эластовязкого поведения полидисперсных полистиролов известны более или менее удачные методы суммирования вязкоупругих свойств монодисперсных образцов. Так, предлагалось релаксационный модуль E_R (t) при растяжении полистиролов с узкими МВР аппроксимировать функцией вида [14]

$$E_R(t) = E_0 \exp\left[(-t/\theta_T)^b\right]$$

где E_0 = 5·10⁵ Н/м² (хотя разброс значений E_0 довольно значителен); $b \approx 0{,}5$ (в действительности для разных образцов показатель степени изменялся в пределах от 0,42 до 0,66).

* Под φ (M) имеется в виду нормированная дифференциальная функция МВР, так что $\int_0^\infty \varphi(M)dM = 1$.

Суммирование при переходе к полидисперсным полимерам производилось простейшим способом по формуле

$$E_R(t) = E_0 \int_0^{\infty} \exp\left[(-t/\theta_T)^{0,5}\right] \varphi(M)\, dM \qquad \text{(IV.13)}$$

Влияние МВР выражено здесь не только посредством функции $\varphi(M)$, но и через значения характерного времени релаксации θ_T, пропорционального $\overline{M}^{3,4}$.

Константы E_0 и θ_T связаны с вязкостью полистирола при сдвиговом течении, поскольку в области линейного вязкоупругого поведения выполняется следующая формула:

$$\eta = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} E_R(t)\, dt$$

и отсюда для функции (IV.13)

$$\eta = \frac{1}{3} E_0 \theta_T \Gamma\left(1 + \frac{1}{b}\right)$$

где Г — гамма-функция, причем для $b = 0{,}5$ $\Gamma(1 + 1/b) = 2$.

Поэтому

$$\eta = \frac{1}{3} \theta_T\, 10^6 = 3{,}8 \cdot 10^{-9} \overline{M}^{3,4}, \quad \text{Па} \cdot \text{с}.$$

Так как согласно обсуждаемым результатам $\eta \sim \theta_T$, обе эти величины должны определяться одним и тем же средним значением молекулярного веса, в данном случае $\overline{M}_w$. В силу аналогии между различными «характерными» значениями времен релаксации расплавов полистирола этот вывод относится и к θ_g и θ_m. Соответствие между θ_m и $\overline{M}_w$ полидисперсных образцов было установлено при обработке большого числа экспериментальных данных ряда авторов [13] (см. рис. IV.16), причем аналитическая форма зависимости $\theta_m(\overline{M}_w)$ имеет вид $\theta_m \sim \overline{M}_w^{3,3}$.

При смешении фракций различных молекулярных весов в общем случае происходит не только суммирование, но и модифицирование релаксационных свойств компонентов. Поэтому согласно методу Ниномийя — Ферри релаксационный модуль смеси E_{bl} выражается через модуль компонентов E_1 и E_2, весовые доли которых составляют соответственно w_1 и w_2, соотношением

$$E_{bl} = w_1 E_1(t/\lambda_1) + w_2 E_2(t/\lambda_2) \qquad \text{(IV.14)}$$

Здесь λ_1 и λ_2 — нормировочные коэффициенты, описывающие изменения релаксационных свойств обоих компонентов вследствие присутствия в смеси другого полимера. Они выражаются [17] для полистиролов как $\lambda_i = (\overline{M}_w/\overline{M}_i)^{3,4}$, где $\overline{M}_w$ — средневесовой молекулярный вес смеси, составленной из пар монодисперсных полимеров с молекулярными весами M_i.

Оба правила суммирования [(IV.13) и (IV.14)] носят эмпирический характер. Более серьезное обоснование имеет другой способ вычисления релаксационных характеристик полидисперсных полимеров, который связан с молекулярно-кинетической моделью поведения аморфных полимеров, предложенной Грессли [18]. Согласно этой модели форма релаксационного спектра зависит от числа зацеплений E, приходящихся на одну полимерную цепь, т. е., другими словами, от числа динамических сегментов. Выше величина E уже использовалась для определения длины плато высокоэластичности (см. рис. IV.14). В оригинальных работах Грессли приводятся некоторые результаты расчетов релаксационных свойств полимерных систем для различных значений E и предлагается метод суммирования вязкоупругих функций при переходе к полидисперсным полимерам с учетом взаимного влияния фракций. Однако проведение практических расчетов по этой теории довольно сложно, а удобная методика ее использования пока не разработана.

Стеклование полистирола

При понижении температуры или повышении частоты внешнего воздействия атактический полистирол переходит в стеклообразное состояние. В этом состоянии модуль упругости достигает максимального значения, примерно одинакового для всех аморфных полимеров (около $3 \cdot 10^3$—$4 \cdot 10^3$ МН/м²) и не зависящего от особенностей молекулярного строения и длины цепи. В действительности с понижением температуры все время продолжается некоторое увеличение модуля упругости. Так, для полистирола при практически линейной зависимости модуля упругости от температуры с понижением температуры от комнатной до 4,2 К его значения возрастают от $3{,}8 \times 10^3$ до $6{,}1 \cdot 10^3$ МН/м² [19] (измерения проводились на частоте 5 МГц). Релаксационные явления отнюдь не исчезают полностью в стеклообразном состоянии, хотя здесь их роль оказывается гораздо менее существенной, чем при повышенных температурах.

Физический смысл явления стеклования состоит в исчезновении сегментального движения всей цепи при сохранении мелкомасштабных молекулярных движений, совершаемых короткими участками основной цепи или боковыми ответвлениями. Этот переход при температуре (или, точнее, в узкой области температур) стеклования происходит потому, что частота сегментальных движений (или скорость сегментальной релаксации) при $T \ll T_g$ становится настолько малой, что в экспериментальной шкале времени $\bar{t}$ сегмент оказывается неподвижным. Однако масштаб $\bar{t}$ может изменяться, что связано с выбором метода наблюдений. В соответствие с этим условие равенства $\bar{t}$ и характерного времени релаксации сегментального движения достигается при различных температурах. Это означает, что положение температуры стеклования на температурной шкале зависит от выбора масштаба шкалы наблюдения, а само явление стеклования носит релаксационный характер.

Для изучения релаксационных переходов распространение получил динамический механический метод, основанный на измерении температурной зависимости тангенса угла механических потерь tg δ или декремента затухания колебаний. Этот метод связан с тем, что при $T \ll T_g$ полимер ведет себя преимущественно как упругое тело и механические потери при его деформировании пренебрежимо малы. При $T \gg T_g$ полимер представляет собой высокоэластическое тело, т. е. тоже ведет себя как упругая среда (хотя и с совершенно другим модулем) и механические потери вновь оказываются относительно небольшими. Поэтому в промежуточной области температур наблюдается максимум tg δ. Положение этого максимума по температурной шкале принимается за температуру T_g.

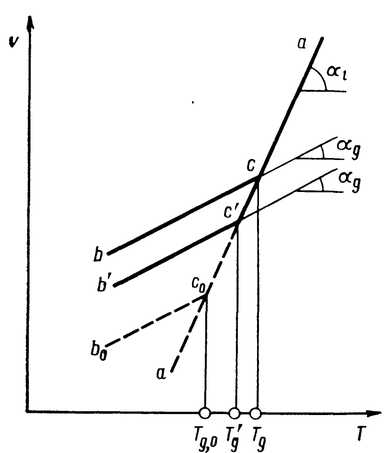


Рис. IV.18. Схема, иллюстрирующая влияния скорости изменения температуры на вид зависимости $v\,(T)$ при охлаждении аморфного полимера и значения температуры стеклования.

По зависимости T_g от скорости охлаждения можно судить об энергии активации процесса. Соответствующие оценки дали [20] очень высокое значение энергии активации, составляющее около 1000 кДж/моль. По-видимому, такие значения «энергии активации» не позволяют трактовать молекулярные переупаковки как обычный процесс релаксации, связанный с движением сегментов, если только не учитывать кооперативного характера перемещений, вследствие чего активационные объемы и число сегментов, участвующих в элементарном акте релаксации, велики.

Достижение T_g обнаруживается при дилатометрических измерениях по изменению угла наклона зависимости $v\,(T)$, поскольку для полимера, находящегося ниже и выше температуры стеклования, характерны различные значения термического коэффициента линейного расширения $\alpha = 1/v \cdot dv/dT$.

Изложенные соображения иллюстрируются схематическим графиком, приведенным на рис. IV.18, на котором тангенс угла наклона линии aa равен α_l, а линий bc и $b'c'$ составляет α_g. Сплошные линии acb и $ac'b'$ представляют собой экспериментально измеряемые зависимости $v\,(T)$ при двух скоростях охлаждения, причем нижняя линия отвечает меньшей скорости изменения температуры и, следовательно, большей степени приближения к равновесному состоянию полимера. Смещение от точки c к c' отвечает понижению температуры стеклования от T_g до T'_g. При рассмотрении этого рисунка возникает вопрос, насколько в принципе может смещаться вниз линия bc. Предполагается (и расчеты подтверждают это предположение), что

на линии bc существует предельная точка c_0, отвечающая полному исчерпанию свободного объема, когда $T = T_{g,0}$, и достигается предельно упорядоченное состояние полимера, допускаемое его химическим строением. Дальнейшее охлаждение уже не может привести к изменению свободного объема (ибо его просто нет) и происходит только за счет сокращения занятого объема по пунктирной линии c_0b_0. Поэтому весь путь по линии ac_0b_0 отвечает равновесному изменению объема системы, и температуру $T_{g,0}$ следует считать равновесной температурой перехода, получаемой как предельный случай положения точки релаксационного перехода при гипотетическом режиме бесконечно медленного охлаждения образца.

Значения термических коэффициентов расширения полистирола, приводимые в различных источниках, довольно заметно отличаются друг от друга. Например, при $P = 0$ по [21] для $T > T_g$ значение $\alpha_l = 6{,}85 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$ и для $T < T_g$ значение $\alpha_g = 2{,}7 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$, так что термический коэффициент расширения свободного объема $\alpha_f = \Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g = 4{,}1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Практически такое же значение α_f приводится в работе [20], но по [22] $\alpha_l = 5{,}38 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_g = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha_f = 2{,}84 \cdot 10^{-4} K^{-1}$, а согласно [23] $\alpha_f = 3{,}12 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Существование зависимости T_g от молекулярного веса полистирола связано с влиянием концов цепей на свободный объем. Поэтому экстраполяцией зависимости T_g от M к гипотетическому случаю $M \to \infty$ получают предельное значение температуры стеклования $T_{g,\infty}$, которое, конечно, в силу сказанного выше, зависит от релаксационных процессов, существенных при измерении T_g. Если здесь не учитывать этих кинетических факторов, ориентируясь на некоторое «среднее» значение T_g, получаемое согласно выбранной методике, то зависимость T_g от M можно представить одной из следующих альтернативных формул:

$$T_g = T_{g,\infty} - A/M$$

$$T_g^{-1} = T_{g,\infty}^{-1} + B/M$$

Поскольку T_g отклоняется от $T_{g,\infty}$ из-за наличия концов цепей, число которых обратно пропорционально среднечисловому молекулярному весу, для полидисперсных полимеров вместо M в записанных формулах должно стоять значение $\overline{M}_n$.

Результаты большого числа независимых экспериментальных исследований приводят к следующим значениям констант, входящих в эти формулы:

$$T_{g,\infty} \approx 373\ K; \quad A \approx 1 \cdot 10^{5}; \quad B = 0{,}7\ (\pm 0{,}2)$$

Значение $T_{g,\infty}$ здесь дано для некоторых средних значений кинетического фактора, и оно в сильной степени изменяется в зависимости от используемого метода изучения основного релаксационного перехода. A и B можно считать постоянными.

Важным термодинамическим фактором, влияющим на условия стеклования полистирола, является гидростатическое давление P,

поскольку повышение давления приводит к уменьшению свободного объема и тем самым конформационной подвижности цепи. Этот эффект иллюстрируется рис. IV.19 (по [24]), из которого видно, что с увеличением давления значение T_g, определяемое по положению области перегиба изотерм, существенно возрастает.

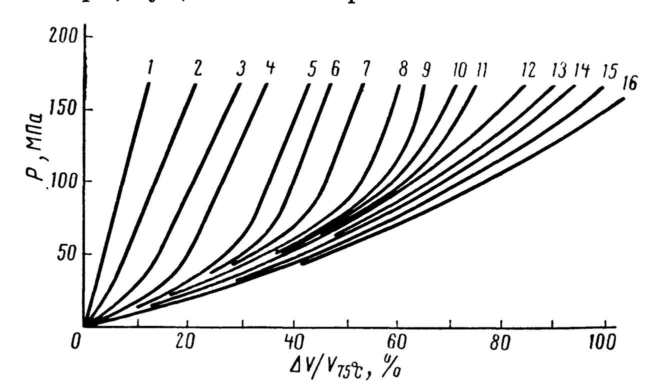


Рис. IV.19. Изменение объема полистирола (отнесенное к удельному объему при 75 °C) в зависимости от гидростатического давления и температуры, °C:

1—16 кривые соответствуют: 38, 82, 93, 99, 104, 110, 115, 121, 127, 132, 138, 143, 149 и 154, 160, 166, 177.

В области расплава (при $T > T_g$) уравнение состояния полистирола выражается следующей эмпирической формулой, называемой уравнением Тейта:

$$v(P,\ T) = v(0,\ T)\{1 - C\ln[1 + P/B(T)]\} \qquad \text{(IV.15)}$$

где $v(P,\ T)$ — удельный объем расплава при произвольных давлении и температуре, а $v(0,\ T)$ — его значение при $P = 0$ (или атмосферном давлении). Значения B и C таковы (по [22]): $B = 10560e^{-0{,}00506T}$ и $C = 0{,}0894$. В работе [25] зависимость $B(T)$ дается несколько в иной форме: $B = 2435e^{-0{,}00414(T-273)}$.

Соотношение между v, P, T для полистирола, как и для других полимеров, может быть представлено в безразмерной форме посредством нормировки этих величин по характерным значениям удельного объема v^*, давления P^* и температуры T^* соответственно. Для полистирола $v^* = 0{,}9625$ см³/г, $P^* = 763{,}8$ МПа и $T^* = 12\ 700$ К. Связь между приведенными значениями $\tilde{v} = v/v^*$; $\tilde{P} = P/P^*$; $\tilde{T} = T/T^*$ показана на рис. IV.20 (по [25]) в виде серии изотерм, которые весьма хорошо согласуются с экспериментальными данными, за исключением очень высоких значений $\tilde{T}$ (не отвечающая экспериментальным данным изотерма $\tilde{T} = 0{,}04111$, имевшаяся на рисунке в оригинальной работе [25], не показана на рис. IV.20). Эти кривые должны иметь универсальный характер, т. е. быть пригодными и для других полимеров при надлежащем выборе характерных параметров v^*, P^* и T^*.

Для атмосферного давления уравнение изобары $P(T)$ в безразмерных переменных имеет весьма простой вид, удобный для практических вычислений:

$$\ln\tilde{v} = -0{,}1033_5 + 23{,}834_5\,\tilde{T}^{3/2}$$

В области стеклообразного состояния (при $T < T_g$) соотношение между v, P, T также описывается уравнением Тейта при сохранении универсального значения $C = 0{,}0894$, но функция $B(T)$ здесь оказывается иной [25]:

$$B(T) = 3337e^{-0{,}0033\,(T-273)}$$

Значения коэффициентов объемного сжатия для атмосферного давления составляют [21]:

$$\text{при}\ \ T \geqslant T_g;\quad \beta_l = 5{,}33\cdot10^{-4}\ \text{МПа}^{-1}$$

$$\text{при}\ \ T \leqslant T_g;\quad \beta_g = 3{,}31\cdot10^{-4}\ \text{МПа}^{-1}$$

Характерный пример температурной зависимости β для полистирола со скачкообразным изменением β от β_l до β_g (причем здесь β_l существенно выше приводимого Джи [22]) показан на рис. IV.21, по [23]. Значения коэффициентов β_l, β_g, как и α_l, α_g, зависят от гидростатического давления.

Увеличение давления оказывает на скорость релаксационных процессов, происходящих в полимере, влияние, качественно аналогичное понижению температуры. Отсюда следует, что с ростом гидростатического давления температура стеклования сдвигается в сторону больших значений, т. е. стеклование происходит при более высоких температурах, чем без давления. Количественно этот эффект характеризуется значением коэффициента dT_g/dP, который в интер-

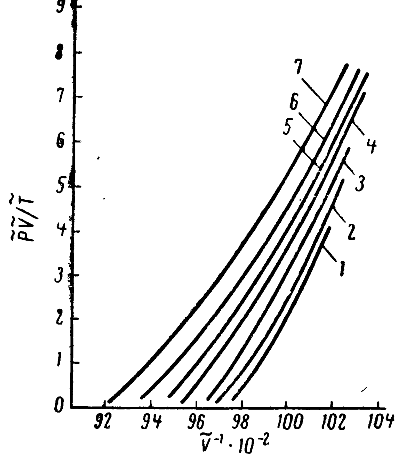


Рис. IV.20. Изотермы, представляющие соотношения между давлением, удельным объемом и температурой в приведенных координатах. Значения $\tilde{T}$: 0,03060 (*1*); 0,03143 (*2*), 0,03294 (*3*); 0,03429 (*4*); 0,03558 (*5*); 0,03748 (*6*); 0,03954 (*7*).

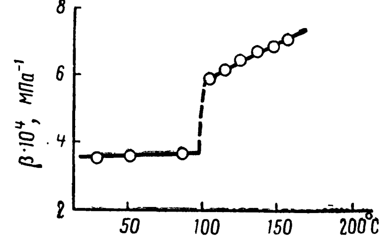


Рис. IV.21. Температурные зависимости коэффициента изотермической сжимаемости β полистирола при атмосферном давлении.

вале давлений до 10^4 МПа может считаться практически постоянным и близким к 0,31 $МПа^{-1}$, т. е. при увеличении давления на каждые 10 МПа температура стеклования повышается примерно на 3 К.

Принципиально важен ответ на вопрос о соотношении между $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ в области стеклования и величиной dT_g/dP, поскольку от этого зависит трактовка физического смысла самого явления стеклования. Если бы оно представляло собой термодинамически равновесный переход, то должны были бы выполняться равенства

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha} = \frac{Tv\,\Delta\alpha}{\Delta C_p}$$

где T — абсолютная температура; v — удельный объем; ΔC_p — скачок теплоемкости в области стеклования, измеренный при постоянном давлении.

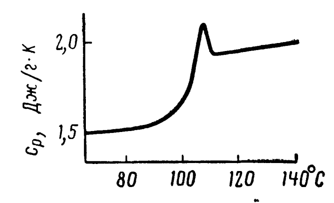


Рис. IV.22. Температурная зависимость теплоемкости полистирола при давлениях до 60 МПа, измеренная методом сканирующей калориметрии при скорости нагревания, равной 8 К/мин.

Характер изменения α от α_l до α_g в области стеклования виден на рис. IV.19, изменения β показаны на рис. IV.21, а типичный характер температурной зависимости теплоемкости полистирола показан на рис. IV.22 (по [23]).

Количественная обработка экспериментальных данных многих авторов показывает, что соотношение $dT_g/dP = Tv\Delta\alpha/\Delta C_p$ действительно выполняется, в то время как $dT_g/dP < \Delta\beta/\Delta\alpha$ (см. [22, 23]). Отсутствие равенства dT_g/dP и $\Delta\beta/\Delta\alpha$ представляет собой естественное следствие неравновесности процесса стеклования и различия структуры полимера в застеклованном состоянии в зависимости от способа его получения. При этом величины $\Delta\alpha$ и $\Delta\beta$ зависят от состояния получаемого застеклованного тела.

Для описания степени неравновесности состояния полистирола при $T < T_g$ можно ввести дополнительный структурный (скрытый) параметр Z, причем при $T > T_g$ параметр Z однозначно определяется термодинамическими переменными T и P, а при $T < T_g$ он в общем случае играет самостоятельную роль [22]. Тогда, если сравниваются застеклованные полимеры при условии $Z = \text{const}$, должно иметь место соотношение [22]

$$\left(\frac{dT_g}{dP}\right)_{Z=\text{const}} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha}$$

Выполнение условия $Z = \text{const}$ можно обеспечить проведением измерений при нагревании полимера, начиная от одного и того же

исходного образца, находившегося ниже T_g. Проведение измерений по такой схеме подтвердило справедливость этого подхода и показало, что неравенство $dT_g/dP < \Delta\beta/\Delta\alpha$ в общем случае связано с различием свойств (т. е. параметра Z) сравниваемых застеклованных образцов.

Изменения удельного объема при наложении гидростатического давления не происходит мгновенно и зависит от скорости увеличения нагрузки (см., например, экспериментальные данные на рис. IV.23 по [24]), т. е. здесь также проявляются релаксационные свойства полимера, столь хорошо известные по опытам, проводимым в условиях одноосного растяжения — сжатия или простого сдвига. Однако

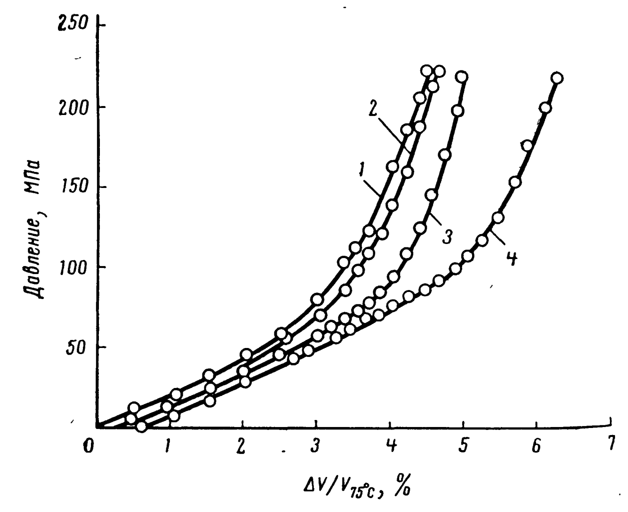


Рис. IV.23. Влияние скорости сжатия полистирола на изменение давления при 121 °С. Скорость сжатия, в %/мин:
1 — 27; *2* — 12; *3* — 2,0; *4* — 0,1.

в отличие от детально количественно изученных закономерностей релаксации при одноосном деформировании в отношении объемных релаксационных явлений известно гораздо меньше, и в настоящее время речь может идти лишь о качественных свидетельствах, подтверждающих их существование.

При интерпретации температурной зависимости времен релаксации (или коэффициента приведения a_T) широко используется уравнение Таммана — Фогеля — Фалчера, представляющее собой модификацию уравнения (IV.3). Аналогичным образом, с помощью формулы

$$\eta \sim \exp\left[B/(T - T_\infty)\right]$$

часто интерпретируется температурная зависимость вязкости, а под T_∞ понимается некоторая температура, лежащая ниже T_g, при при-

ближении к которой $\eta \to \infty$. Это определение T_∞ связано с предположением о том, что при $T = T_\infty$ свободный объем полимера становится равным нулю, вследствие чего ниже T_∞ исключается возможность вязкого течения. Поэтому значение T_∞ согласно его физическому смыслу представляет собой наиболее низкую точку на линии *aa* (рис. IV.21), до которой предположительно возможно охлаждение полимера без перехода в стеклообразное состояние с возрастанием плотности прежде всего за счет уменьшения свободного объема до нуля, т. е. T_∞ эквивалентна гипотетической температуре $T_{g,\infty}$.

Определение T_∞ по экспериментальным данным, однако, оказывается неоднозначным и зависит от того, рассматриваются ли факторы приведения a_T или данные вискозиметрических измерений. Так, выше приводились значения T_∞, найденные для a_T. Невыполнение принципа температурно-временной аналогии в области стеклования приводит к тому, что значения T_∞, найденные по зависимости $\eta(T)$, оказываются иными. Для высокомолекулярных полистиролов ($M > 4 \cdot 10^4$). согласно [5], они близки к 40 °С, хотя для диапазона молекулярных весов $M > 2 \cdot 10^4$ приводилось также значение T_∞, равное 50 °С при $B = 1550\ K^{-1}$, а отношение T_g/T_∞ для всех членов ряда принималось постоянным: $T_g/T_\infty = 1{,}14 \pm 0{,}01$ [26].

Существование релаксационного перехода в полистироле вблизи 323 К неоднократно обнаруживалось различными методами [27].

Появление свободного объема и вследствие этого сегментальных движений при $T > T_{g,\infty}$ приводит к возникновению дополнительной составляющей энтропии полимера из-за возможности существования различных конформаций цепи, называемой конформационной энтропией S_c. Согласно теоретическим представлениям Гиббса — Ди Марцио — Адамса, уменьшение вязкости при $T > T_\infty$ связано с ростом S_c, а именно

$$\ln \eta \sim C/TS_c$$

где C — эмпирическая константа.

Отсюда следует, что

$$\frac{T - T_\infty}{B} = \frac{TS_c}{C}$$

Достижению условий стеклования, согласно [28], отвечает постоянное критическое значение $Z_g^* S_{cg} = 5{,}5$ Дж/(моль·К), где Z_g^* — максимальное число кооперативно-перемещающихся мономерных звеньев (т. е. величина сегмента). Величину Z_g^* вычисляют как отношение $T_g/(T_g - T_\infty)$, равное для полистирола 7,5. Отсюда критическое значение конформационной энтропии, обусловливающей эффект стеклования S_{cg}, составляет 0,73 Дж/(моль·К) и константа $C = 35{,}3$ кДж/моль. Полученное значение C позволяет по измеренной зависимости $\eta(T)$ находить функцию $S_c(T)$. Для полистирола эта функция определяет только часть полной избыточной (по отношению

к гипотетическому кристаллическому состоянию) энтропии полимера [29].

При переходе к высокомолекулярным образцам температура стеклования перестает быть точкой изовязких состояний, и связь между вязкостью η_g при температуре стеклования (при 100 °С) и молекулярным весом M полистиролов описывается формулой [26]

$$\lg \eta_g = 3{,}4 \lg M - 4{,}5, \quad \text{Па} \cdot \text{с} \ (M \geqslant 4 \cdot 10^4)$$

Таким образом, стеклование полимеров представляет собой сложное явление, связанное как с термодинамическими, так и с релаксационными свойствами материала: возможность и реализация этого кинетического перехода во многом определяются термодинамическими характеристиками системы. Поэтому два основных и, вообще говоря, принципиально различных метода оценки температуры стеклования — дилатометрический и динамический — дают в целом хорошо согласующиеся между собой результаты при надлежащем выборе условий сравнения кинетических факторов: скорости охлаждения при измерении удельного объема и частоты колебаний при вибрационных воздействиях на полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hopkins I. L., J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 118, p. 631—633.
2. Малкин А. Я., Сабсай О. Ю., Громаковская Н. Е., «Механика полимеров», 1974, № 4, с. 755.
3. Onogi S., Masuda T., Kitagawa K., «Macromolecules», 1970, v. 3, № 2, p. 109—116.
4. Aklonis J. J., Tobolsky A. V., J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 11, p. 3483—3486.
5. Plazek D. J., O'Rourke V. M., J. Polymer Sci., A-2, 1971, v. 9, № 2, p. 209—243.
6. Тобольский А. Структура и свойства полимеров. М., «Химия», 1964, с. 310.
7. Виноградов Г. В. и др., Пласт. массы, 1971, № 5, с. 11—18.
8. Каргин В. А., Малинский Ю. М., ДАН СССР, 1950, т. 72, № 5, с. 915—918.
9. Малкин А. Я., Дзюра Е. А., Виноградов Г. В., ДАН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1328—1331; Виноградов Г. В., Дзюра Е. А., Малкин А. Я., Инж.-физ. ж., 1970, т. 18, № 6, с. 965—978.
10. Майгельдинов И. А., Григорьева А. В., Цюр К. Н., Пласт. массы, 1961, № 3, с. 7—12.
11. Masuda T. e. a., «Macromolecules», 1970, v. 3, № 2, p. 116—125.
12. Malkin A. Ya. e. a., Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 5, p. 445—451.
13. Odani H., Nemoto N., Kurata M., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1972, v. 50, № 2, p. 117—133.
14. Narkis M., Hopkins I. L., Tobolsky A. V., Polymer Eng. Sci., 1970, v. 10, № 2, p. 66—69.
15. West G. H., «Polymer», 1969, v. 10, № 2, p. 751—758.
16. Toelcke G. A. e. a., Polymer Eng. Sci., 1967, v. 7, № 4, p. 318—323.
17. Murakami K. e. a., Polymer J., 1971, v. 2, № 6, p. 698—708.
18. Graessley W. W., J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 12, p. 5143—5157.
19. Перепечко И. И., Голубь П. Д., «Механика полимеров», 1973, № 4, с. 603—609.

20. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В., ФТТ, 1964, т. 6, № 3, с. 888—895.
21. Miller A., J. Polymer Sci., A-2, 1966, v. 4, № 3, p. 415—422.
22. Gee G., «Polymer», 1966, v. 7, № 4, p. 177—191.
23. Ishihara S. e. a., Polymer J., 1971, v. 2, № 4, p. 530—534.
24. Matsuoka S.. Maxwell B., J. Polymer Sci., 1958, v. 32, № 32, p. 131—160.
25. Simha R., Wilson P. S., Olabisi O., Kolloid Z. u. Z. Polymere, 1973, Bd. 251, № 6, S. 402—408.
26. Miller A., J. Polymer Sci., A-2, 1968, v. 6, № 6, p. 1161—1175.
27. Wunderlich B., Bodily D. M., J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 1, p. 103—104.
28. Miller A., J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 3, p. 1393—1397.
29. Miller A., «Macromolecules», 1970, v. 3, № 5, p. 674—677.

Глава V

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИСТИРОЛА

Вязкое течение и вязкоупругие свойства полимера

Способность к течению появляется у полистиролов при переходе через температуру стеклования. По мере повышения температуры вязкость падает, изменяясь на многие десятичные порядки, и постепенно течение становится существенной составляющей полной деформации. После перехода через температуру текучести и при выборе разумных значений длительности нагружения необратимые деформации оказываются доминирующими, и это позволяет вести переработку полистирола традиционными методами. Допустимый интервал повышения температуры расплава полистирола составляет 120—150 °С по отношению к температуре стеклования. При дальнейшем нагревании развивающиеся процессы термоокислительной деструкции делают материал нестабильным, что исключает возможность однозначной оценки показателей его свойств и реальность использования чрезмерно высоких температур.

Вязкое течение представляет собой процесс установления равновесия, нарушаемого действием внешних сил. Этот процесс носит релаксационный характер. Развитие необратимых деформаций свидетельствует о завершении всех возможных релаксационных явлений, а границы диапазонов температур, в которых течение является доминирующей составляющей полной деформации, зависят от временнóго фактора. Хотя вязкое течение полистирола возможно в довольно широком интервале температур, практическое значение имеет более узкий диапазон, когда вязкость уменьшается до относительно низких значений (впрочем, остающихся несоизмеримо бóльшими, чем вязкость низкомолекулярных жидкостей).

Применение термина «расплав» по отношению к полистиролу носит условный характер. Действительно, в строгом смысле это понятие означает состояние кристаллизующихся веществ выше их температуры плавления. Атактический полистирол в принципе не способен кристаллизоваться, так что существует непрерывный переход от твердого стеклообразного материала к состоянию вязкой жидкости. Однако общность свойств полистирола, находящегося в эластовязком и вязкотекучем состояниях, и расплавов любых кристаллизующихся полимеров оправдывает использование этого термина для тех релаксационных состояний полистирола, когда течение определяет закономерности проявления его механических свойств.

Основное значение для многих реальных технологических схем имеет течение в условиях сдвигового деформирования. При этом, если для осуществления установившегося течения, происходящего со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, требуется поддержание касательных напряжений τ, то мерой сопротивления деформированию служит величина эффективной вязкости (или, просто, вязкости) η, вычисляемой как $\tau/\dot{\gamma}$.

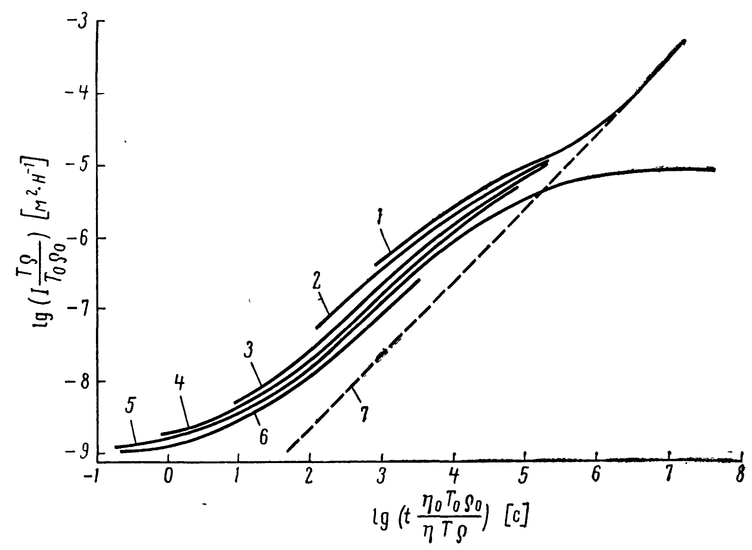


Рис. V.1. Развитие деформаций полистирола с молекулярным весом 4,69·10[4] и узким МВР в области перехода из стеклообразного в текучее состояние при различных температурах (пунктирная линия — вклад деформаций вязкого течения в полную податливость J (t), вычисляемый как t/η), все кривые приведены к 100,0 °С:

1 — 114,5 °С; *2* — 109,5; *3* — 104,5; *4* — 100,6; *5* — 100,0; *6* — 97,0 °С.

Режим установившегося течения характеризуется тем, что до его наступления исчерпалось накопление обратимых деформаций и все дальнейшее увеличение деформаций происходит только путем вязкого течения; тогда $\dot{\gamma} = \text{const}$, $\tau = \text{const}$, и вязкость не меняется во времени. В переходных (или предстационарных) режимах деформирования происходит параллельное развитие высокоэластических (γ_e) и необратимых (γ) сдвиговых деформаций, а также изменение напряжений τ во времени. В этом случае эффективная вязкость вычисляется как отношение скорости изменения необратимых (но не полных) деформаций к напряжению, причем как τ, так и $\dot{\gamma}$ зависят от продолжительности деформирования.

Оценка вязкости в переходных режимах деформирования важна для эластовязкой области, когда продолжительность нагружения (временно́й фактор) невелика по отношению к временам релаксации и значение γ_e составляет значительную долю полной деформации.

Когда γ_e и γ соизмеримы между собой, это означает, что часть процессов вязкоупругой релаксации закончилась, приведя к появлению необратимых деформаций, а другие составляющие спектра релаксационных явлений, не успевшие завершиться за выбранную длительность нагружения, обусловливают накопление высокоэластических (обратимых) компонент полной деформации. Этот вывод иллюстрируется рис. V.1, на котором представлены временны́е зависимости податливости J (t), рассчитываемой как отношение полной деформации к задаваемому напряжению, и ее компонент — обратимой и необратимой составляющих деформации, также нормированных по напряжению (цитируется по обзору [1], в котором соответствующий рисунок суммирует экспериментальные результаты исследований ряда авторов). Зависимости J (t), полученные при температурах, которые отвечают переходной релаксационной области из стеклообразного в текучее состояние, с помощью метода температурно-временной аналогии были пересчитаны к 100 °С. При этом температурный коэффициент приведения a_T принимался * пропорциональным отношению вязкостей при 100 °С ($\eta°$) и при произвольной температуре (η); дополнительно учитывалась температурно-плотностная поправка ($T_0\rho_0/T\rho$). Из рисунка хорошо видно, что при длительности нагружения $\bar{t}$ порядка 10^5 с деформации вязкого течения становятся сравнимыми с обратимыми деформациями ($\gamma \approx \gamma_e$).

Если $\bar{t} \ll 10^5$ с, выбранный образец полистирола ведет себя практически как высокоэластическое тело и течение его незначительно. Если $\bar{t} \gg 10^5$ с, то доминирующий вклад в полные деформации вносит течение, т. е. тот же полимер ведет себя преимущественно как вязкая жидкость. Изменение температуры приводит к смещению характерной точки $\bar{t}$ по временной шкале пропорционально ($\eta/\eta°$), т. е., например, с повышением температуры до T_1 (и уменьшением вязкости до η_1) $\bar{t}$ снижается до значений порядка $(\eta_1/\eta°)\cdot 10^5$ с. Снижение температуры приводит к обратному эффекту, причем из-за того, что вязкость с понижением температуры возрастает очень редко, $\bar{t}$ увеличивается до значений, выходящих за рамки реальных экспериментальных возможностей.

Кривые на рис. V.1 построены для одного образца полистирола с узким МВР. При изменении молекулярного веса кривые J (t) сме-

---

* В гл. IV при изложении метода температурно-временной аналогии температурно-плотностная поправка не вводилась: обычно она близка к единице и не вносит существенных изменений в форму приведенных вязкоупругих функций, как это, по существу, имеет место и при построении рис. V.I. Эта поправка обязана своим происхождением выводам молекулярно-кинетической теории высокоэластичности, согласно которым модуль пропорционален $(T\rho)^{-1}$. Это приводит к использованию фактора приведения в виде $a_T = \eta° T_0\rho_0/\eta T\rho$ (индекс «0» относится к величинам, вычисляемым при температуре приведения T_0). Как указывается в оригинальных работах Плазена — О'Рурка и хорошо видно из рис. V.1, a_T в записанной форме не позволяет достичь суперпозиции кривых ползучести в узкой температурной области 97—115 °С, непосредственно примыкающей к температуре стеклования.

щаются вдоль временно́й оси, как это подробно описано в предыдущей главе. Поэтому точка $\bar{t}$ в сильной степени зависит от молекулярного веса полистирола. Вид этой зависимости определяется влиянием молекулярного веса на характерные времена релаксации полимера или на вязкость расплава. Для приближенной оценки значения $\bar{t}$, при котором обратимые и необратимые деформации совпадают между собой по порядку величины, можно воспользоваться простой формулой:

$$\bar{t} \approx 1 \cdot 10^5 \eta\,(T,\ M)/\eta^0\,(T_0,\ M_0),\ \text{с}$$

где $\eta\ (T,\ M)$ — значение вязкости полимера с любым молекулярным весом M при температуре T, а η° — вязкость расплава полистирола с молекулярным весом $4{,}69 \cdot 10^4$ при температуре 100 °С, вязкоупругие характеристики которого в переходной области, близкой к температуре стеклования, представлены на рис. V.1.

Из положения штриховой линии 7 на этом рисунке нетрудно найти, что

$$\lg \eta_0 = 10{,}5\ [\text{Па} \cdot \text{с}] \quad \text{и} \quad \overline{\lg t} \approx \lg \eta - 5{,}5\ [\text{с}]\ \text{(вязкость в Па} \cdot \text{с)} \qquad \text{(V.1)}$$

Эта формула весьма удобна для практических целей, так как она позволяет на основе оценки вязкости образца указать, при каких продолжительностях нагружения для данного материала доминирующее значение приобретают обратимые или необратимые деформации. При этом отношение $(\eta/3{,}2 \cdot 10^5)$ может рассматриваться как некоторое характерное время релаксации $\bar{\theta}$ для полимера с молекулярным весом M при температуре T, когда вязкость расплава составляет η. Приведенные конкретные значения $\bar{t}$ носят, конечно, характер оценок, которые должны выполняться для полистиролов с узким МВР. Расширение МВР может значительно и неоднозначно влиять на исходное значение $\bar{t}$, на основании которого выше была получена формула (V.1).

Трактовка сопротивления деформированию при течении как совокупности завершенных релаксационных процессов приводит к ряду соотношений, связывающих значения вязкости с вязкоупругими функциями материала. Так, если релаксационный модуль при сдвиге представляется некоторой функцией $G_R\ (t)$, то

$$\eta = \int_0^\infty G_R\,(t)\,dt \qquad \text{(V.2)}$$

(ср. с предыдущей главой, где аналогичное соотношение записано для релаксационного модуля $E_R\ (t)$, измеряемого при одноосном растяжении; как уже говорилось, $G_R \approx E_R/3$). Это соотношение часто используется не в форме интеграла, а в виде суммы конечного числа членов:

$$\eta = \sum_{i=1}^{n} G_i\theta_i = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{n} E_i\theta_i \qquad \text{(V.3)}$$

Такое представление отвечает разбивке всего релаксационного процесса на несколько дискретных составляющих со своими значениями времен релаксации θ_i и парциальных модулей G_i. Основной вклад в эту сумму дает наиболее медленный релаксационный процесс, которому отвечает максимальное значение времени релаксации θ_m и связанная с ним величина модуля G_m. Теоретические расчеты показывают [2], что для монодисперсных полимеров этот вклад должен составлять 61% полного значения вязкости. Конкретные данные, полученные для полистиролов с узкими МВР, приводят [2] к еще более высокому значению, близкому к 70%, т. е.:

$$\eta \approx \frac{1}{0{,}7} G_m\theta_m \approx 0{,}5 E_m\theta_m \qquad \text{(V.4)}$$

Для полидисперсных полимеров спектр релаксационных явлений более «размазан» по временно́й шкале, чем для модельных монодисперсных образцов, что должно привести к более высокому значению числового коэффициента в формуле (V.4), чем 0,5.

Рис. V.2. Схема, иллюстрирующая методы определения вязкости при задании постоянного напряжения по скорости деформации в режиме установившегося течения (тонкая сплошная линия) и по остаточной деформации после разгрузки образца (пунктир).

Результаты измерений динамических функций $G'\ (\omega)$ и $G''\ (\omega)$ как характеристик вязкоупругих свойств материала также могут быть соотнесены с вязкостью расплава. Так, предельное значение тангенса угла наклона зависимости $G''\ (\omega)$ при $\omega \to 0$, в предыдущей главе обозначавшееся как η_0', в точности соответствует вязкости расплава. Физический смысл этого вывода очевиден, так как предельное условие $\omega \to 0$ отвечает переходу от колебаний к сдвиговому течению. Поэтому измерение модуля потерь в области низких частот, в которой $G'' = \eta_0'\omega$, служит удобным способом оценки вязкости расплава.

Соответствие между функцией $G'\ (\omega)$ и вязкостью представляется в форме

$$\eta = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G'\,(\omega)}{\omega^2}\,d\omega \qquad \text{(V.5)}$$

Вычисление вязкости по этой формуле возможно, но практически этот способ нахождения η не использовался, так как существуют более простые методы.

Измерение деформаций, развивающихся при задании постоянного напряжения сдвига τ (см. пример результатов таких измерений на рис. V.1), позволяет оценить вязкость расплава двумя способами,

схематично показанными на рис. V.2. Во-первых, после завершения переходного режима, когда заканчиваются все релаксационные процессы, приводящие к накоплению некоторой обратимой деформации, все дальнейшее деформирование представляет собой вязкое течение. Поэтому скорость накопления деформаций в режиме установившейся ползучести при достаточно больших значениях t или тангенс угла наклона графика зависимости $\gamma(t)$ дает значение скорости сдвига $\dot{\gamma}$, откуда вязкость легко находится как $\tau/\dot{\gamma}$. Во-вторых, в любой момент t_0 может быть произведена разгрузка образца и на основе наблюдений за упругим восстановлением измерена остаточная необратимая составляющая деформации γ_0. Тогда вязкость находится как $\tau t_0/\gamma_0$.

Нахождение вязкости при задании $\tau = \text{const}$ методом разгрузки предпочтительнее, чем по скорости установившейся ползучести. Это объясняется тем, что приближение к установившемуся режиму происходит чрезвычайно медленно и всегда остается сомнение, что развитие обратимой деформации уже закончилось. Отсюда значительные ошибки в определении $\dot{\gamma}$ и, следовательно, значений вязкости.

При изложении методов определения вязкости, исходя из результатов измерений различных вязкоупругих функций, речь везде шла о линейной области механического поведения расплава, когда в каждый момент времени $\gamma \sim \tau$ и $\dot{\gamma} \sim \tau$, так что эффективная вязкость не зависит ни от напряжения, ни от временнóго фактора. Такое значение вязкости, формально определяемое как предельное при $\tau \to 0$, а практически измеряемое для некоторой области малых напряжений, в которой выполняется линейное соотношение между τ и $\dot{\gamma}$, называют наибольшей ньютоновской вязкостью и обозначают как η_0. При повышенных напряжениях и скоростях сдвига вязкость расплава изменяется в зависимости от режима деформирования, и тогда говорят о нелинейной области «аномалии вязкости», графически представляемой в виде «кривой течения» — зависимости $\dot{\gamma}$ от τ (или η от τ, или η от $\dot{\gamma}$), изображаемой в линейной, полулогарифмической или двойной логарифмической системе координат. Определение вязкостных свойств полимера включает в себя оценку наибольшей ньютоновской вязкости, формы зависимости эффективной вязкости от режима деформирования, а также характеристику влияния температуры на η_0 и значения вязкости в нелинейной области поведения расплава.

Вязкое течение расплавов полимеров по своему механизму складывается из последовательных перемещений сегментов макромолекулярной цепи, в конечном счете приводящих к изменению положения ее центра тяжести. Отсюда вытекает, что вязкость расплава должна в очень сильной степени зависеть от молекулярного веса полимера, полидисперсности, особенностей строения макромолекул (разветвленности и ее характера) и может зависеть от особенностей надмолекулярного строения расплава, если в нем удается создать и зафиксировать различную структурную упорядоченность. Изучение влияния всех перечисленных выше факторов, а именно температуры, особенностей молекулярного строения (молекулярного веса, полидисперсности, разветвленности), режима деформирования, на вязкость составляет содержание проблемы исследования и количественного описания вязкостных свойств расплавов полистирола.

Вязкое течение возможно не только при сдвиге, но и при других видах напряженного состояния. Из них важнейшее значение имеет одноосное растяжение. Вся методология разделения полной деформации на обратимую и необратимую составляющие, оценки скорости деформации, напряжения, вязкости остается для растяжения точно такой же, как для сдвига с естественной заменой деформаций сдвига (γ) относительным удлинением (ε), касательного напряжения (τ) нормальным (σ) и сдвиговой вязкости (η) продольной (λ). При этом для вязкоупругих полимерных расплавов в отличие от обычных вязких жидкостей не существует какой-либо простой связи между сдвиговой и продольной вязкостями, т. е. по результатам измерений вязкостных свойств расплава при сдвиговом течении нельзя предсказать, каким будет сопротивление деформированию при одноосном растяжении, осуществляемом в различных кинематических режимах. Отсюда следует необходимость изучения вязкостных свойств расплавов полистиролов при одноосном растяжении, поскольку этот метод дает независимую информацию о поведении полимера, важную как для непосредственных практических приложений, так и для выяснения общих закономерностей проявлений вязкоупругих свойств полимерных систем при различных видах напряженного состояния.

Влияние молекулярного веса на наибольшую ньютоновскую вязкость

Выполнено огромное количество экспериментальных исследований, посвященных изучению вязкостных свойств линейных полистиролов с различными молекулярными весами. Особый интерес, проявленный к полистиролу, связан с тем, что этот полимер доступен в виде так называемых «монодисперсных» образцов, т. е. фракций, полученных методом анионной полимеризации на живых цепях и характеризующих очень узким МВР, так что отношение средневесового молекулярного веса $\overline{M}_w$ к среднечисловому $\overline{M}_n$ не превышает примерно 1,1.

Использование фракций с очень узким МВР и «анионных» полистиролов позволяет четко разделить влияние различных факторов на вязкостные свойства расплава и рассмотреть зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 только от длины цепи, отвлекаясь от накладывающегося влияния МВР на значения η_0 полидисперсных образцов с одинаковыми средними значениями молекулярных весов.

Общий вид характера изотермической зависимости $\eta_0(M)$ для расплавов полистиролов представлен на рис. V.3. Эта зависимость довольно отчетливо делится на две области: при низких молекулярных весах (на рисунке при $M < M_c$) вязкость увеличивается с ростом молекулярного веса приблизительно линейно, а при $M \approx M_c$

происходит резкое изменение характера зависимости $\eta_0(M)$ и в области $M > M_c$, представляющей основной практический интерес, повышение молекулярного веса сопровождается чрезвычайно резким увеличением вязкости.

Форма зависимости вязкости низкомолекулярных членов полимергомологического ряда от их молекулярного веса связана [3] как с влиянием собственно длины цепи, так и ее концов, привносящих в расплав некоторый дополнительный сводный объем, который повышает молекулярную подвижность. Поэтому зависимость $\eta_0(M)$ при $M < M_c$ оказывается несколько более сильной, чем линейная. Роль концов цепей можно искусственно компенсировать, пересчитав значения вязкостей низкомолекулярных гомологов к условиям, отвечающим постоянному значению относительного свободного объема. Практически это означает, что должны сравниваться между собой не изотермические величины η_0, а значения, скорректированные к тем более низкой температуре (с повышением температуры компенсируется вклад свободного объема, вносимый концами цепей), чем меньше длина цепи, т. е. чем большую роль играют концы макромолекул. Соответствующий пересчет к функции, построенной для условия постоянства относительного свободного объема, приводит к тому, что нижний, искривленный участок графика на рис. V.3 заменяется линейным, отвечающим возрастанию вязкости, пропорциональным длине макромолекулярной цепи. Таким образом, для низкомолекулярных членов гомологического ряда полистиролов увеличение длины цепи приводит к пропорциональному ему повышению вязкости.

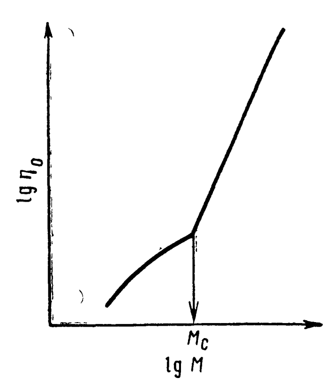


Рис. V.3. Общий характер изотермической зависимости вязкости от молекулярного веса для гомологического ряда полистиролов с резким изменением вида функции $\eta_0(M)$ при достижении критического молекулярного веса M_c.

Что же происходит при достижении «критического» молекулярного веса, обозначенного на рис. V.3 как M_c? Согласно существующим представлениям при достижении некоторой длины цепи она становится достаточно гибкой, чтобы появилась возможность образования флуктуационных топологических контактов типа петель, захлестов, переплетений и т. п., называемых в общем случае «зацеплениями». Это означает, что вязкоупругие свойства расплава полимера при $M > M_c$ моделируются поведением сетки статистически перепутанных цепей. Эта модель, безотносительно ее соответствия реальной структуре расплава, играет важную роль в физической химии полимеров, позволяя качественно (а в некоторых случаях и количественно) объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности поведения растворов и расплавов полимеров и связать различные показатели их свойств между собой и с молекулярными характеристиками полимера. Для линейного полистирола M_c составляет величину, близкую к 38 000—40 000.

Понятие о критическом молекулярном весе, начиная с которого механические свойства полимера моделируются поведением сетки флуктуационных зацеплений, играет важную роль при рассмотрении не только зависимости $\eta_0(M)$, но и вязкоупругих характеристик аморфных полимеров, поскольку высокоэластическое состояние, столь для них характерное, выделяется между переходом к стеклованию и областью вязкого течения, когда молекулярный вес линейной полимерной цепи составляет $2M_c$. Вообще значение M_c служит естественной мерой длины эффективного сегмента, так что в качестве безразмерной характеристики длины макромолекул с молекулярным весом M всегда удобно использовать отношение (M/M_c).

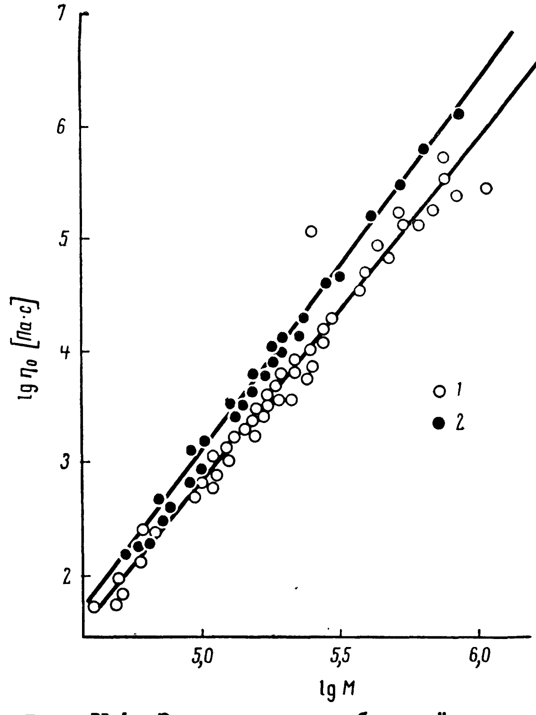


Рис. V.4. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости полистирола при 200 °С от молекулярного веса. Данные о $\overline{M}_w$ получены путем измерений, выполненных в 11 оригинальных работах (1); данные о $\overline{M}_v$ — в 5 работах (2).

Основной практический интерес представляет область $M > M_c$, так как только у продуктов с достаточно большими молекулярными весами проявляются все свойства, типичные для высокомолекулярных соединений. Результаты многих ранних работ, посвященных изучению вязкости расплавов полистиролов в этой области, были систематизированы и критически рассмотрены в обзоре [4], из которого заимствован рис. V.4. На нем представлены данные о зависимости наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от молекулярного веса «анионных» полистиролов, полученные рядом авторов. На рисунке проведены две линии, одна из которых построена для средневесовых значений молекулярного веса, а другая — для средневязкостных $\overline{M}_v$. Несовпадение этих линий и соответственно неравенство $\overline{M}_v$ и $\overline{M}_w$ указывает на то, что «анионные» полистиролы в действительности не

являются монодисперсными. Поэтому вид функции $\eta_0(M)$ оказывается зависящим от того, какой именно «молекулярный вес» M понимается в этом соотношении.

Неоднозначность выбора значения молекулярного веса, очевидные трудности достаточно точного определения различных моментов МВР (особенно высших), необходимость экстраполяции экспериментально найденных величин эффективной вязкости к «нулевому» напряжению сдвига для получения надежных значений η_0 и очень сильная зависимость вязкости от даже весьма незначительных и трудно устанавливаемых изменений молекулярного веса исследуемых образцов — все это приводит к существенным и далеко не всегда легко объяснимым при критическом сопоставлении данных различных авторов расхождениям экспериментальных результатов, тем более, если сравниваются, например, «анионные» полистиролы, узкие фракции, полученные обычными методами фракционирования и промышленные образцы различного происхождения.

Что касается данных, показанных на рис. V.4, которые представляют собой наиболее достоверные известные результаты измерений вязкости расплавов полистиролов, то они могут быть описаны следующими аналитическими выражениями, имеющими, по-видимому, общее значение для полистиролов с узкими МВР:

$$\lg \eta_0 = 3{,}17 \lg \overline{M}_w - 10{,}97, \text{ Па} \cdot \text{с} \qquad (V.6)$$

$$\lg \eta_0 = 3{,}53 \lg \overline{M}_v - 12{,}58, \text{ Па} \cdot \text{с} \qquad (V.7)$$

Числовые слагаемые в этих уравнениях приведены для 200 °С.

Следует отметить, что показатели степени в функции $\eta_0(M)$ изменяются в зависимости от выбора значений молекулярных весов, входящих в это соотношение. Этим можно объяснить разброс в широких пределах значений α, которые по экспериментальным данным 18 оригинальных работ заключены [4] в интервале от 3,0 до 4,0, причем иногда даже в работах одного и того же автора в зависимости от диапазона исследованных молекулярных весов даются различные значения константы α. Так, Тобольский с соавторами для молекулярных весов от $8 \cdot 10^4$ до $2{,}67 \cdot 10^5$ приводит [2] значение $\alpha = 4{,}0$, а для более широкого диапазона молекулярных весов — от $8 \cdot 10^4$ до $1{,}8 \cdot 10^6$ дается [5] обычное значение $\alpha = 3{,}4$. Приводимые только в двух работах [2, 6], вышедших из одной и той же лаборатории, аномально высокие значения α, равные соответственно 4,0 и 3,75, по-видимому, следует считать для линейных полистиролов недостоверными и завышенными.

При переходе к полидисперсным полимерам с произвольным МВР проблема описания зависимости η_0 от молекулярного веса сводится к вопросу о том, какое усредненное значение молекулярного веса должно использоваться в уравнении $\eta_0 \sim \overline{M}^\alpha$, чтобы оно отвечало любым МВР. Как общее правило, считается, что таким значением является $\overline{M}_w$. Справедливость такого подхода применительно к полистиролам иллюстрируется рис. V.5, на котором представлены результаты измерений наибольшей ньютоновской вязкости, выполненные на образцах как с узкими, так и с широкими МВР по данным 18 оригинальных работ [4] (на рисунке приведено выборочно лишь незначительное число точек по сравнению с имеющимися во всех этих работах).

Сформулированный выше вывод об определяющей роли $\overline{M}_w$ в оценке η_0, хотя он часто рассматривается как общепризнанный, все же имеет ограниченное применение. Если в МВР входят низкомолекулярные фракции, то их роль не сводится только к изменению $\overline{M}_w$, и в этом случае η_0 зависит не только от средневесового молекулярного веса, но и от отношения двух моментов МВР [7]. Применительно к полистиролу влияние отношения моментов МВР на вязкость при $\overline{M}_w = \text{const}$ наблюдалось также в работе [8], причем с увеличением $\overline{M}_w/M_n$ от 1 до 4 при сохранении неизменным значения средневесового молекулярного веса $\overline{M}_w$ сравниваемых образцов величина η_0 монотонно уменьшалась приблизительно в 4 раза. Поэтому, хотя для практических целей, как общее правило, значение наибольшей ньютоновской вязкости полидисперсных полистиролов можно вычислять по формуле (V.6), в некоторых случаях, по-видимому, могут возникать существенные расхождения вычисленных и действительно наблюдаемых величин η_0.

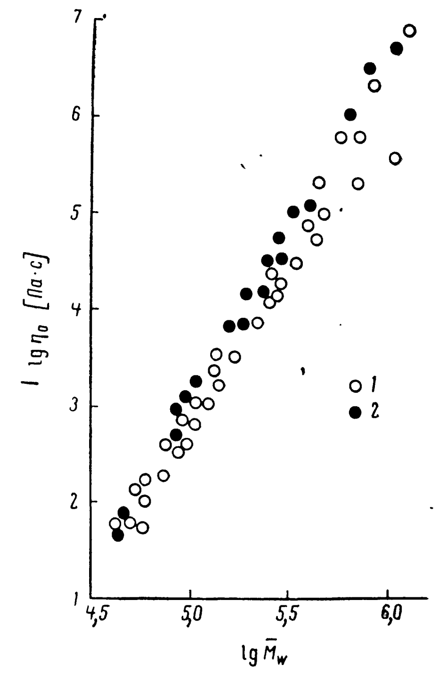


Рис. V.5. Сопоставление зависимостей вязкости от молекулярного веса для полистирола с узкими (○) и широкими (●) МВР при 200 °С.

В работе [9], посвященной рассматриваемому вопросу, в которой специально обращалось внимание на трудности достоверного определения η_0 полидисперсных полистиролов, указывалось, что вряд ли существует единая мера МВР, позволяющая однозначно определять значения η_0 для полимеров с произвольными МВР. При этом особо подчеркивалась роль высокомолекулярных фракций в полидисперсных полимерах, даже небольшое содержание которых заметно влияет на значения η_0.

Температурная зависимость вязкости

Вязкость расплавов полимеров в очень сильной степени зависит от температуры и по мере нагревания образца от температуры стеклования значения η_0 резко убывают на многие десятичные порядки.

Примеры [10] температурных зависимостей вязкости полистиролов различных молекулярных весов приведены на рис. V.6, а на рис. V.7 продемонстирован типичный характер функции $\eta_0(T)$ для высокомолекулярного * образца полистирола, представленной в координатах $\lg \eta_0 - T^{-1}$. Такой сильно нелинейный характер зависимости $\lg \eta_0$ от T^{-1} свойствен всему гомологическому ряду полистиролов. Кривизна графика на рис. V.7 делает невозможной однозначную оценку значений «энергии активации» E вязкого течения во всем

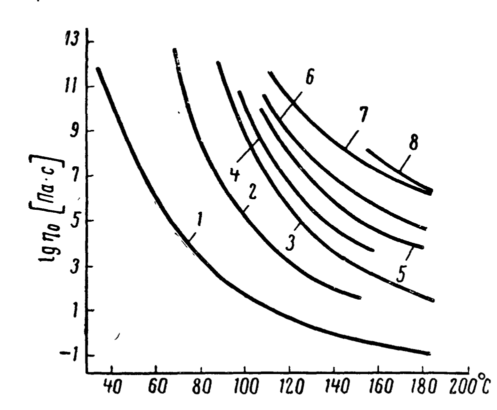


Рис. V.6. Типичные примеры температурных зависимостей вязкости полистиролов с различными молекулярными весами $\overline{M}_v$:

1 — $1{,}1\cdot10^3$; 2 — $3{,}4\cdot10^3$; 3 — $1{,}6\cdot10^4$; 4 — $4{,}7\cdot10^4$; 5 — $9{,}4\cdot10^4$; 6 — $1{,}89\cdot10^5$; 7 — $5{,}92\cdot10^5$; 8 — $8{,}0\cdot10^5$.

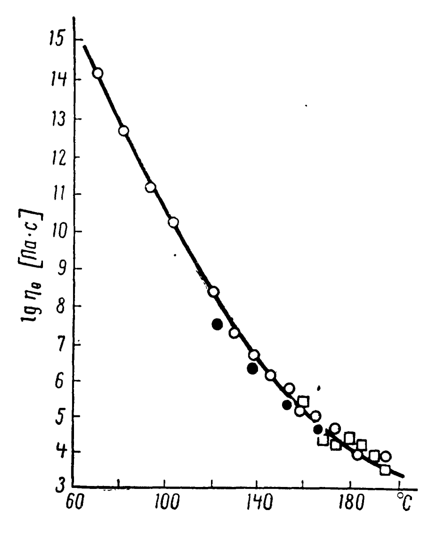


Рис. V.7. Температурная зависимость вязкости полистирола, полученная во всем диапазоне температур на приборах различных типов:

○ — по ползучести при растяжении; ● — по сдвигу между параллельными плоскостями; □ — методами капиллярной вискозиметрии.

диапазоне температур. Если условно принимать за «энергию активации» величину $E_a = R d(\ln \eta_0)/d(T^{-1})$, то согласно рис. V.7 для интервала температур 70—110 °C $E_a = 326$ кДж/моль, а для 200—240 °C это значение снижается до 84 кДж/моль. Такое резкое изменение характера температурной зависимости вязкости приводит к различным оценкам значений «энергии активации», приводимым в литературе. Согласно работе [4], для диапазона температур от 150 до 250 °C значения «энергии активации», по оценкам разных авторов, колеблются от 87 до 160 кДж/моль, причем в большинстве случаев для средней области температур, близкой к 200 °C, приводятся значения «энергии активации», примерно равные 100—125 кДж/моль.

Приведенные выше величины производных к графику зависимости $\ln \eta_0(T^{-1})$, найденные для одного образца линейного полистирола по рис. V.7, сохраняют свое значение для полимеров различного молекулярного веса с произвольными МВР. Это связано с тем, что энергия активации высокополимеров характеризует высоту потенциального барьера для единичного акта перемещения цепи, осуществляемого относительно коротким участком макромолекулы — сегментом, который остается одним и тем же для полимеров различного молекулярного веса.

* В оригинальной работе [11] значение молекулярного веса этого образца не приводится, но, судя по его вязкости, равной $2\cdot10^4$ Па·с (при 200 °C), и исходя из рис. V.4, можно подсчитать, что для него $\overline{M}_w \approx 2{,}8\cdot10^5$.

Следует, однако, иметь в виду условность и, вообще говоря, некорректность отождествления величины производной $R d(\ln \eta_0)/d(T^{-1})$ с «энергией активации», имеющей определенный физический смысл высоты потенциального барьера при единичном акте сегментальных движений цепи. Действительно, если принять $\eta \sim \exp\,[E(T)/RT]$, т. е., что температурная зависимость вязкости описывается экспоненциальным уравнением с энергией активации, на которую влияет температура, то

$$R\frac{d(\ln \eta_0)}{d(T^{-1})} = E(T) + \frac{1}{T}\frac{dE(T)}{d(T^{-1})} = E(T) - T\frac{dE}{dT} \qquad (V.8)$$

Следовательно, $R d(\ln \eta_0)/d(T^{-1})$ не равняется E, отличаясь от последней на величину второго слагаемого, которое равно нулю только, если $E = \text{const}$. Если же это не так, то $dE(T)/dT < 0$ и $E(T)$ всегда меньше, чем $R d(\ln \eta_0)/d(T^{-1})$ на величину, числовое значение которой заранее неизвестно.

Истинные значения энергии активации могут быть определены, если известен аналитический вид зависимости $E(T)$, удовлетворяющий экспериментальным данным в широком диапазоне температур и, в частности, правильно передающий кривизну графика, представляемого в координатах $\lg \eta_0 - T^{-1}$. Возможны различные аппроксимирующие формулы. Одной из наиболее удачных является уравнение Таммана — Фогеля — Фалчера, записываемое в виде

$$\ln \eta = A + B/(T - T_\infty) \qquad (V.9)$$

где A, B и T_∞ — эмпирические константы.

Выше эта формула уже рассматривалась применительно к анализу температурной зависимости времен релаксации и обсуждению природы явления стеклования, причем указывалось, что для высокомолекулярных полистиролов можно принять, что $T_\infty = 40$ °C.

Из формулы (V.9) непосредственно следует выражение для температурной зависимости относительной вязкости, т. е. отношения (η/η^0) значений вязкости при произвольной температуре T и при некоторой температуре приведения T_0:

$$\ln(\eta/\eta^0) = -\frac{B(T - T_0)}{(T - T_\infty)(T_0 - T_\infty)} \qquad (V.10)$$

Это выражение тождественно по форме температурной зависимости коэффициента приведения a_T, даваемого формулой (IV.3) и названной

уравнением Вильямса — Лэндела — Ферри. Тождественность этих формул становится совершенно очевидной, если положить

$$c_1 = B/(T_0 - T_\infty) \text{ и } c_2 = T_0 - T_\infty$$

Полная аналогия форм температурной зависимости вязкости и времени релаксации (выраженной через коэффициент приведения a_T) в области вязкотекучего состояния отражает тот фундаментальный факт, что вязкое течение представляет собой следствие совокупности релаксационных процессов, происходящих в расплаве, и варьирование их скорости в зависимости от температуры эквивалентным образом отражается на изменении вязкости. Поэтому изменение временной шкалы вязкоупругих функций в a_T раз, как видно из приведенных формул, отвечает такому же изменению вязкости. Отсюда следует, что изменение температурной зависимости вязкости может использоваться для вычисления значений коэффициента a_T линейных полистиролов, и наоборот. Все это справедливо, если совпадает не только форма функций $a_T(T)$ и $\eta_0(T)$, но и числовые значения входящих в них коэффициентов. Это действительно так для очень широкой температурной области вязкотекучего и эластовязкого состояний, но тождественность коэффициентов в обеих формулах может нарушаться в непосредственной близости от T_g (см. рис. V.1 и его обсуждение).

Таким образом, для оценки температурной зависимости вязкости расплавов полистиролов может применяться формула Вильямса — Лэндела — Ферри с теми же значениями констант, которые были получены при рассмотрении зависимости $a_T(T)$, а именно: $c_1 = 3{,}17$ и $c_2 = 112{,}1$ при $T_0 = 160$ °С. Для расплавов полистирола неплохую точность обеспечивает также использование «универсальных» значений констант, которые были получены в оригинальной работе Вильямса, Лэндела и Ферри как средние для большого числа аморфных полимеров, т. е. $c_1 = 8{,}86$ и $c_2 = 101{,}6$, если температуру приведения принять равной $T_0 = 135$ °С. Для еще более низкого значения температуры приведения, равного $T_0 = 100$ °С (т. е. примерно совпадающего с температурой стеклования полистирола), рекомендуется использовать числовые значения констант c_1 и c_2, предложенные Такаяси (цитируется по [6]), а именно $c_1 = 14{,}5$; $c_2 = 50{,}4$. Формула Вильямса — Лэндела — Ферри с этими значениями констант удачно описывает температурную зависимость вязкостных и вязкоупругих свойств расплавов как моно-, так и полидисперсных полистиролов, начиная от области стеклования. Использование того или иного набора констант по трем цитируемым вариантам практически равноценно.

Формула Вильямса — Лэндела — Ферри при любом выборе числовых значений констант из ряда перечисленных выше возможностей хорошо выполняется для расплавов полистиролов в интервале температур от $\sim$100 до $\sim$190 °С. Для расчета вязкости при более высоких температурах целесообразно воспользоваться экспоненциальной формой зависимости $\eta_0(T)$, принимая энергию активации вязкого течения равной примерно 110 кДж/моль.

Характер температурной зависимости вязкости полистирола может быть объяснен, исходя из общих представлений о соответственных состояниях расплава. Этот подход к гл. IV был использован для описания соотношения между давлением, удельным объемом и температурой. В аналогичных безразмерных переменных может быть представлена также зависимость вязкости от приведенной температуры $\tilde{T}$ и приведенного давления $\tilde{P}$. В качестве аналитического выражения, описывающего эту зависимость, предлагалась [12] следующая формула:

$$69RT/\tilde{P}\tilde{v} \lg(\eta/\eta^*) = (32{,}25 - 32{,}25T/T^*)^{1/2}\,[9P/P^* + (32{,}25 - 32{,}25T/T^*)^{9/5}]^{5/9} \quad \text{(V.11)}$$

где для полистирола $v^* = 3 \cdot 10^{-3}$ м³/моль; $T^* = 995$ К, $P^* = 8{,}58$ МПа; $\lg \eta^* = 3{,}4 \lg \overline{M}_w - 10{,}2$ (в Па·с), причем $\overline{M}_w$ здесь выражено в кг/моль.

Повышение давления приводит к возрастанию вязкости, эквивалентному наблюдаемому при снижении температуры. Этот эффект количественно выражается коэффициентом — $(\Delta T/\Delta P)$, который для полистирола равен $4{,}0 \cdot 10^{-7}$ кПа$^{-1}$ [13]. Для того чтобы выяснить, какому снижению температуры отвечает изменение вязкости, вызванное приложением некоторого давления P_0, надо величину этого давления умножить на указанное выше значение коэффициента — $(\Delta T/\Delta P)$, т. е. сместить всю кривую течения на температуру — $(\Delta T/\Delta P) \cdot P_0$. При этом имеется в виду, что приложение гидростатического давления, как и изменение температуры, влияет только на значение наибольшей ньютоновской вязкости, но не на форму кривой течения, которая оказывается инвариантной по отношению к этим параметрам при использовании координат $\eta(\dot{\gamma})/\eta_0(P, T) - \dot{\gamma}\eta_0$ (подробнее о кривых течения и их обобщенных представлениях — см. следующий раздел) [14].

Влияние гидростатического давления на вязкость может привести к своеобразному возрастанию эффективной вязкости по мере роста скорости деформации, когда для осуществления течения с высокой скоростью прикладывалось высокое давление (при измерении вязкости расплава методом капиллярной вискозиметрии), причем этот эффект выражался как аномальный рост вязкости полистирола по мере увеличения скорости сдвига [15]. В этой связи наглядно сопоставление отсутствия зависимости вязкости от скорости сдвига в модельных опытах, проведенных с низкомолекулярным образцом полистирола, если измерения проводились методом ротационной вискозиметрии, и наблюдаемого возрастания вязкости по мере увеличения давления в опытах, выполнявшихся при течении расплава через капилляр (см. рис. V.8 по [16]).

Количественные расчеты, учитывающие зависимость вязкости от температуры и давления, подтвердили, что описанный эффект как для низко-, так и для высокомолекулярных полистиролов связан с некорректностью сравнения изотермических значений вязкости, полу-

ченных при разных давлениях, поскольку в зависимости от приложенного гидростатического давления экспериментальные условия, осуществляемые при различных скоростях течения, отвечают разной удаленности от температуры стеклования полистирола T_g. Надлежащий учет этого обстоятельства устраняет обсуждаемый эффект

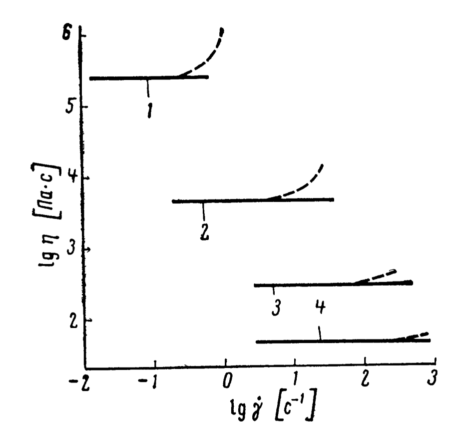


Рис. V.8. Сопоставление результатов измерений вязкости полистирола с $\overline{M}_w = 2{,}04 \cdot 10^4$ и $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}06$ при разных скоростях сдвига при выполнении измерений методами ротационной вискозиметрии без давления (сплошные линии) и капиллярной вискозиметрии при наложении давления (пунктирные линии) при различных температурах:
1 — 120 °С; 2 — 140; 3 — 160; 4 — 180 °С.

[16]. Описанное явление важно для практики переработки полистирола с применением высоких давлений вблизи температуры стеклования, поскольку повышение давления может привести к кажущемуся неожиданным значительному возрастанию сопротивления течению вместо ожидаемого снижения вязкости.

Неньютоновское течение полистирола

Зависимость сопротивления деформированию от режима течения (скорости или напряжения сдвига) представляет собой основное проявление нелинейных вязкоупругих свойств расплавов полимеров, типичное практически для всех технически важных полимеров. Этот эффект, называемый аномалией вязкости или неньютоновским течением, обусловлен тем, что под влиянием приложенного напряжения скорость релаксационных процессов возрастает. Зависимость вязкости от скорости сдвига играет огромную роль в реальных технологических процессах переработки полимеров; если бы под действием приложенных напряжений не происходило «разжижения» расплава, его часто просто не удавалось бы продавить через формующий инструмент перерабатывающих машин. Все расчеты, устанавливающие связь между объемным расходом (производительностью) и перепадом давления при течении расплавов полимеров через каналы различной геометрической формы, основаны на использовании кривых течения реальных материалов, т. е. предварительном определении зависимости $\tau (\dot{\gamma})$.

Для представления экспериментальных данных по вязкостным свойствам расплавов полимеров существенно насколько эффективная вязкость при заданном режиме деформирования изменилась по сравнению с ее предельным начальным значением, отвечающим линейной области малых напряжений, когда $\tau \sim \dot{\gamma}$. Теоретически под «начальной» (наибольшей ньютоновской) вязкостью η_0 понимается предел $\lim \eta$, определяемый при условии $\tau \to 0$ или $\dot{\gamma} \to 0$. Практически η_0 определяют как такое значение эффективной вязкости, которое (в пределах точности примененного экспериментального метода) остается постоянным при изменении скорости сдвига в более или менее широких пределах. Мерой аномалии вязкости служит величина безразмерного отношения (η/η_0), зависящего от кинематических $(\dot{\gamma})$ или динамических (τ) условий деформирования.

Характер зависимости скорости от напряжения сдвига для серии полистиролов с узкими МВР показан на рис. V.9 (по [17]), на котором обобщены результаты экспериментальных исследований кривых течения расплавов полистирола, полученные рядом авторов. Важно подчеркнуть, что монодисперсные полимеры или фракции с узкими МВР не склонны к проявлению аномалии вязкости. Для них наблюдаемая зависимость $\tau (\dot{\gamma})$ совпадает с кривой течения ньютоновской жидкости (т. е. жидкости с постоянной вязкостью, которая не зависит от режима деформирования) и притом в тем более широком диапазоне скоростей сдвига, чем дальше отстоит температура расплава от области стеклования [18, 19]. Это типично и для полистиролов, однако относительная близость температуры расплава T полистирола к его температуре стеклования (для данных, представленных на рис. V.9, отношение (T/T_g) составляет всего 1,24, в то время как, например, для полибутадиенов, подробно исследовавшихся в [18], это отношение при комнатной температуре близко к 1,6) приводит к заметной аномалии вязкости особенно для высокомолекулярных образцов.

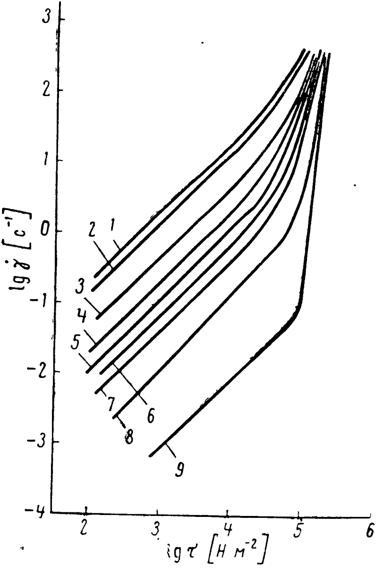


Рис. V.9. Кривые течения полистиролов с различными молекулярными весами (молекулярный вес увеличивается от 1 к 9; крайним случаям отвечают молекулярные веса $6{,}2 \cdot 10^4$ и $8{,}6 \cdot 10^5$) и узкими МВР при 190 °С.

Таким образом, неньютоновское течение расплавов полистиролов связано с двумя обстоятельствами — при снижении температуры аномалия вязкости развивается как следствие приближения к области стеклования, а при переходе к полидисперсным образцам — как

следствие смешения монодисперсных фракций, каждая из которых ведет себя как (или практически как) ньютоновская жидкость. Изменение формы кривой течения монодисперсных полистиролов при приближении к температуре стеклования, по-видимому, связано с появлением при переходе в стеклообразное состояние новых релаксационных механизмов.

Объяснение появления аномалии вязкости в смеси компонентов, которые ведут себя как ньютоновские жидкости, основано [7] на идее о том, что каждая фракция представляет собой в действительности не вязкую жидкость, а вязкоупругую среду. Поэтому, хотя вязкость фракции постоянна, она способна к накоплению упругой энергии и при критической для себя скорости деформации переходит в высокоэластическое (нетекучее) состояние [7, 18, 19]. После этого при дальнейшем повышении скорости эта фракция уже не течет, а ведет себя как вязкоупругий наполнитель в среде вязкой жидкости, образованной остальными фракциями. Этот процесс начинается с наиболее высокомолекулярных фракций и постепенно, при повышении скорости деформации, захватывает фракции с уменьшающимися молекулярными весами. Поскольку выбывание из процесса течения высокомолекулярных компонентов приводит к понижению вязкости совокупности фракций, сохранивших текучесть при данной скорости деформации, эффективная вязкость полидисперсного полимера оказывается тем ниже, чем выше скорость сдвига (т. е. чем большая доля высокомолекулярных фракций перешла в высокоэластическое состояние).

Изложенная модель позволяет количественно связать степень аномалии вязкости (отношение η/η_0) с формой МВР полимера $\varphi(M)$, что основано на установлении влияния скорости деформации на положение границы между низкомолекулярными фракциями, сохраняющими текучесть, и высокомолекулярными фракциями, перешедшими в высокоэластическое состояние и потерявшими способности течь.

В другой теории расчета функции $\eta(\dot{\gamma})$, предложенной Грессли [20], рассматривается деформирование сетки флуктуационных зацеплений, влияющее на кинетику образования и разрушение межмолекулярных контактов, причем плотность зацеплений в условиях стационарного течения уменьшается с ростом скорости сдвига. Так как сопротивление течению обусловленно трением в узлах, повышение скорости деформации должно приводить к уменьшению эффективной вязкости. Предсказываемая теорией зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ для монодисперсных полимеров выражается универсальной зависимостью (η/η_0) от $(\dot{\gamma}\theta_G/2)$, где θ_G — характерное время релаксации (по Грессли).

Теория предсказывает, что в предельном случае при больших скоростях сдвига зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ описывается степенным законом с показателем, равным —0,818. На рис. V.10 показано [20], что функция Грессли очень хорошо описывает экспериментальные данные, полученные при исследовании вязкостных свойств растворов полистиролов при варьировании молекулярных весов полимеров и их концентраций в растворе в очень широких пределах, а показатель степени, близкий к —0,82, действительно отвечает реальным экспериментальным данным [21].

Теория предсказывает также изменение характера функции $\eta(\dot{\gamma})$ в зависимости от МВР, причем количественно правильно передает общую закономерность перехода к тем более пологой, или плавной, кривой течения, чем шире МВР полимера [22]. Аналитическая форма

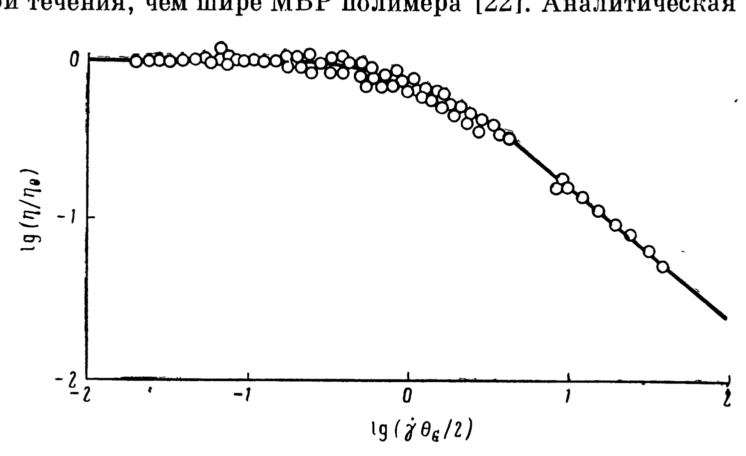


Рис. V.10. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига в безразмерных координатах по Грессли (сплошная линия) и экспериментальные данные (точки), полученные для растворов полистиролов с узкими МВР при варьировании молекулярного веса в пределах от $1{,}6\cdot10^5$ до $2{,}4\cdot10^6$ и концентрации растворов в *н*-бутилбензоле от 0,20 до 0,55 г/см³.

зависимости формы кривой течения $\eta(\dot{\gamma})$ от МВР весьма сложна и неудобна для практических целей. Однако имеются таблицы функций $\eta(\dot{\gamma})$ в безразмерной форме для модельного МВР типа Шульца — Зимма, и в принципе по формулам, содержащимся в оригинальных работах Грессли, могут быть получены зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ для любых других МВР. Развитие этого подхода представляет большой интерес, так как довольно легко позволяет связать измеряемую функцию $\eta(\dot{\gamma})$ с молекулярной характеристикой полимера — кривой МВР. Это открывает принципиальную возможность оценки МВР по вязкостным свойствам расплавов и направленного изменения в требуемую сторону формы кривой течения путем задаваемого варьирования МВР полимера. Однако в настоящее время этот подход остается пока еще нереализованной перспективой.

Значение характерного времени релаксации θ_G, играющего важную роль в рассматриваемой теории, находится эмпирически. Максимальное время релаксации индивидуальной полимерной цепочки θ_R, в свою очередь, вычисляется согласно широко распространенной модели «ожерелья» (впервые предложенной Каргиным и Слонимским

в 1948 г. и получившей широкое распространение после опубликования работы Рауза в 1953 г.) по уравнению:

$$\theta_R = 6\eta_0 M / \pi^2 cRT$$

Величины θ_G и θ_R связаны соотношением [20]

$$\theta_G = \alpha_1 \theta_R (1 + \alpha_2 E) \quad \text{(V.11)}$$

где α_1 и α_2 — эмпирические константы; E — среднее число зацеплений, приходящихся на макромолекулярную цепь.

Очевидно, что E связано с отношением произведения объемной доли полимера в растворе на его молекулярный вес (cM) к критическому значению этого параметра $(cM)_c$, отвечающему началу образования сетки зацеплений. Но точный метод расчета E не вполне определен. Так, иногда E вычисляют как $cM/(cM)_c$, принимая, что $(cM)_c$ для полистирола составляет $5{,}06 \cdot 10^4$, тогда $\alpha_1 = 0{,}28$, $\alpha_2 = 0{,}67$. Если же принять для $(cM)_c$ более обычное значение близкое $3{,}0 \cdot 10^4$, то, исходя из опытов по релаксации напряжений, оказывается, что $\alpha_1 = 0{,}33$ и $\alpha_2 = 1{,}00$, а из опытов по стационарному течению $\alpha_1 = 0{,}70$ и $\alpha_2 = 0{,}22$ [20]. Согласно работе [20], при $(cM)_c = 3{,}3 \cdot 10^5$ $\alpha_1 = 2{,}00$ и $\alpha_2 = 0{,}34$, а в работе [23] для $(cM)_c = 5{,}05 \cdot 10^4$ было получено, что $\alpha_1 = 0{,}32$ и $\alpha_2 \doteq 0{,}5$.

Согласно формуле (V.11) при малых значениях параметра E значение $\theta_G \perp \eta_0 M/cT$, а в области концентрированных растворов и расплавов высокомолекулярных полистиролов $\theta_G \perp \eta_0/c^2T$, что качественно верно передает тенденцию ряда серий экспериментальных данных. Но в общем случае однозначного соответствия между отношением (θ_G/θ_R) и параметром E не существует [24].

Изложенными теоретическими основаниями оценки функции $\eta(\dot{\gamma})$ для полидисперсных полимеров не исчерпываются варианты предлагавшихся расчетных схем. Однако, по-видимому, представления об аномалии вязкости как о следствии перехода высокомолекулярных фракций в высокоэластическое состояние или изменения плотности межмолекулярных контактов наиболее верно передают действительную природу этого явления.

Для серии полистиролов различного среднего молекулярного веса, но с одинаковой формой МВР характер развития аномалии вязкости для всех образцов должен быть одним и тем же, так как релаксационные свойства каждого члена серии определяются некоторым одним, характерным для него значением времени релаксации θ_0 и форма распределения (спектра) времен релаксации не изменяется при переходе от одного образца к другому. Это относится как к монодисперсным полимерам, так и к полидисперсным образцам с одним и тем же МВР. Но при варьировании формы МВР должен изменяться вид зависимости $\eta(\dot{\gamma})$, поскольку от характера МВР зависят релаксационные свойства расплава и, следовательно, относительный вклад различных фракций в вязкость полидисперсного полимера. Описанный эффект особенно существенно проявляется при переходе от моно-

к полидисперсному полимеру, но практически нивелируется для образцов с различными, но широкими МВР. Поэтому для них можно также ожидать существования одного определяющего значения времени релаксации и единства формы зависимости (η/η_0) от $(\dot{\gamma}\theta_0)$.

Что касается температуры, то ее влияние на характер развития аномалии вязкости наиболее резко проявляется непосредственно при приближении к температуре стеклования, поскольку при этом появляются новые релаксационные процессы, или другими словами, разные времена релаксации из спектра начинают изменяться в зависимости от температуры по-разному. Если же отойти достаточно далеко от температуры стеклования, то роль этого фактора нивелируется и начинает выполняться принцип температурно-временной аналогии, т. е. все времена релаксации изменяются в зависимости от температуры эквивалентным образом. Это означает, что форма кривых течения полидисперсных полимеров при разных температурах в области, достаточно далекой от стеклования (этот случай представляет основной прикладной интерес), должна быть одинаковой и особенности их релаксационных свойств должны передаваться одним характерным значением времени релаксации.

Приведенные выше соображения говорят о том, что для различных групп полистиролов должны существовать свои характерные формы кривых течения, представляемых в безразмерных координатах $\eta/\eta_0 - \dot{\gamma}\theta_0$, причем во многих практически важных случаях характер зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ должен оставаться одним и тем же при варьировании среднего значения молекулярного веса, МВР и температуры.

Таким образом, обобщенное представление серии экспериментально полученных кривых течения расплавов полимеров возможно, если известны две константы материала η_0 и θ_0. Первая из них находится экспериментально, обычно довольно просто. Вторая определяется совершенно аналогично тому, как находится коэффициент приведения a_T в методе температурно-временной суперпозиции, а именно по расстоянию вдоль оси абсцисс между кривыми течения, изображенными в виде зависимости η/η_0 от $\dot{\gamma}$.

Подобие методов построения обобщенных кривых течения и суперпозиции вязкоупругих функций не случайно: оно отражает принципиальную обусловленность эффекта аномалии вязкости релаксационными свойствами расплава полимера, а роль временно́го фактора играет скорость деформации. В зависимости от того, что́ обусловило различие положения исходных кривых течения, могут быть найдены зависимости характерного времени релаксации от молекулярного веса, температуры, давления, содержания полимера в многокомпонентной системе и т. п.

Приложение высказанных выше теоретических соображений к расплавам серии монодисперсных полистиролов (рис. V.11) приводит [4] к получению обобщенной характеристики их вязкостных свойств, причем характерное время релаксации θ_0 оказывается

пропорциональным ($\eta_0 \overline{M}_w^{0,5}$), т. е. изменяется в зависимости от молекулярного веса несколько по-иному, чем вязкость. Введение в аргумент функции на рис. V.11 множителя (RT) не имеет принципиального значения, так как сам аргумент определен с точностью до произвольного постоянного сомножителя.

Результаты многих экспериментальных исследований серий полистиролов с различными МВР показывают, что величина θ_0 может быть представлена как

$$\theta_0 \sim \eta_0 \overline{M}_w^a / RT$$

где a варьируется от 0 до 1 (по данным разных авторов).

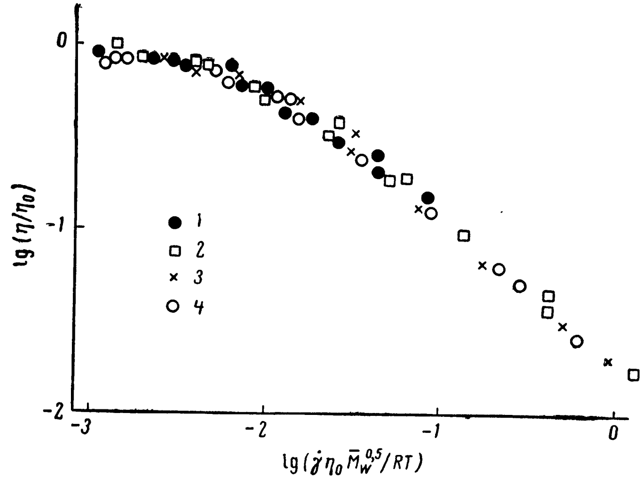


Рис. V.11. Обобщенные характеристики вязкостных свойств полистиролов с различным молекулярным весом и узкими МВР:

1 — $1{,}2 \cdot 10^5$; *2* — $1{,}55 \cdot 10^5$; *3* — $2{,}3 \cdot 10^5$; *4* — $2{,}55 \cdot 10^5$.

Форма кривой течения зависит от особенностей МВР сравниваемых серий полистиролов, причем влияние МВР на вязкостные свойства может быть выражено столь резко, что кривые течения моно- и полидисперсных образцов с одним и тем же значением $\overline{M}_w$ и одинаковой ньютоновской вязкостью будут пересекаться в области средних значений скорости сдвига. Особенно наглядно этот эффект проявляется при переходе от монодисперсных образцов к их смесям, где изменение формы МВР носит принципиальный характер (рис. V.12). При построении этого рисунка [25] в качестве характерного времени релаксации использовалась величина $\eta_0 \overline{M}_w / T$. Следует обратить внимание, что форма кривой течения расплавов полидисперсных полистиролов зависит не только от ширины кривой МВР (характеризуемой отношением $\overline{M}_w/\overline{M}_n$), но и ее формы. Поэтому наблюдаются такие, с первого взгляда, странные эффекты, как расширение области плавного развития аномалии вязкости при уменьшении параметра $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (ср. форму кривых *3* и *4*). Очевидно, что

обычно используемое в качестве характеристики полидисперсности полимеров отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ далеко не всегда однозначно коррелирует с формой кривой течения. Это особенно относится к случаю, когда полимер содержит низкомолекулярные фракции, поскольку по мере увеличения содержания таких компонентов существенно изменяется форма кривых течения даже монодисперсных полимеров [26].

Выбор формы аргумента, т. е. значения показателя a в формуле для θ_0, из-за всегда существующего разброса экспериментальных точек неоднозначен: одни и те же данные с успехом описывались с применением различных аргументов. Так, зависимость η/η_0 от

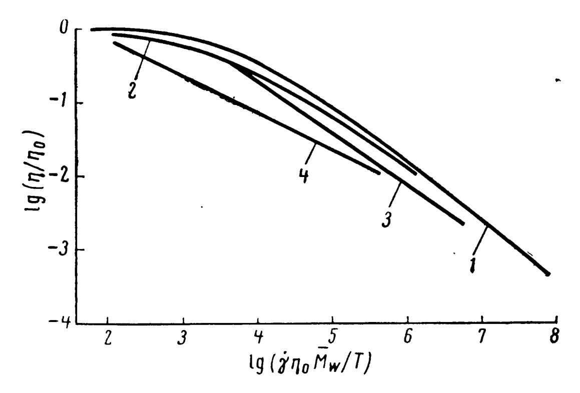


Рис. V.12. Обобщенные характеристики вязкостных свойств полистиролов с различными МВР: узкие МВР, полимеры близки к монодисперсным (*1*); «нормальные» МВР (*2*); смесь монодисперсных полимеров с $M_1 = 5{,}5 \cdot 10^5$ и $M_2 = 4{,}8 \cdot 10^4$ в соотношении 50 : 50 с $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3{,}4$ (*3*); смесь тех же компонент в соотношении 30 : 70 с $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}86$ (*4*).

приведенной скорости сдвига для полимеров с узкими МВР, показанная на рис. V.11, где $a = 1$ (кривая *1*), вполне удовлетворительно представляется и в виде функции от $\dot{\gamma}\eta_0 \overline{M}_w^{0,5}/RT$, как показано на рис. V.11, и в виде зависимости от переменной $\dot{\gamma}\eta_0 \overline{M}_w^{0,75}/\rho RT$, причем использование аргумента в такой форме позволяет с минимальным разбросом «уложить» на одну общую кривую большое число данных как ранних измерений, так и оригинальные экспериментальные данные, охватывающие диапазон молекулярных весов от 43 000 до 242 000 [21]. Таким образом выбор «точной» формы аргумента и вида зависимости характерного времени релаксации от молекулярного веса при представлении кривых течения расплавов полистиролов в обобщенной форме вряд ли имеет бесспорное экспериментальное решение.

Абсолютные значения характерных времен релаксации θ_0 не представляют особого интереса при построении вязкостных характеристик расплавов эмпирическим методом суперпозиции. Однако они важны, если такое построение основано на предварительном

независимом определении θ_0. Общий метод расчета θ_0 связан с его выражением как отношения двух независимых фундаментальных характеристик расплава — наибольшей ньютоновской вязкости η_0 и начального модуля высокоэластичности G_0, т. е. $\theta_0 = \eta_0/G_0$ [27]. Этот подход показывает, что использование θ_0 в форме $\eta_0 \overline{M}_w^a/RT$ подразумевает, что $G_0 \sim (\overline{M}_w^a/T)^{-1}$. Для расплавов монодисперсных высокомолекулярных полимеров и полидисперсных образцов с широким МВР модуль высокоэластичности не зависит от среднего молекулярного веса полимера. Влиянием на него температуры также можно пренебречь, так как относительное изменение величины $1/T$ в диапазоне реально используемых для полистирола температур незначительно. Поэтому приведенную скорость сдвига оказывается удобным выразить в простой форме как $\dot{\gamma}\eta_0$, и вязкостные свойства расплава в этом случае могут быть определены, если известна всего одна константа, характеризующая поведение расплава, — наибольшая ньютоновская вязкость η_0 [28].

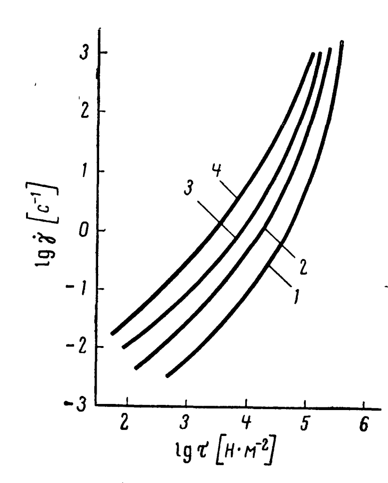


Рис. V.13. Кривые течения блочного полистирола с $\overline{M}_v = 3 \cdot 10^5$ при различных температурах:
1 — 170 °С; 2 — 190; 3 — 210; 4 — 230 °С.

Обобщенное (или «температурно-инвариантное») представление вязкостных свойств расплавов полимеров в координатах $\eta/\eta_0 - \dot{\gamma}\eta_0$ особенно важно для полидисперсных образцов. Его возможности иллюстрируются [29] сопоставлением исходной серии кривых течения расплавов полистиролов, полученных при различных температурах (рис. V.13), и их обобщенным представлением (рис. V.14).

Как видно из рис. V.14, один параметр определяет положение кривых течения расплавов полидисперсных полистиролов в координатах lg $\dot{\gamma}$ — lg τ. При этом из факта возможности построения обобщенной характеристики вязкостных свойств расплава следует, что кривые течения в этих координатах должны иметь одинаковую форму и совмещаться при параллельном смещении вдоль оси lg $\dot{\gamma}$, т. е. степень аномалии вязкости полностью определяется действующим напряжением сдвига. Действительно, так как η/η_0 представляет собой функцию $(\dot{\gamma}\eta_0)$, а $\dot{\gamma}\eta_0 = (\dot{\gamma}\eta)(\eta_0/\eta) = \tau(\eta/\eta_0)^{-1}$, то (η/η_0) может рассматриваться как функция τ. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, относящимися как к моно-, так и к полидисперсным полистиролам (соответственно рис. V.15 по [4] и рис. V.16 по [30]), хотя, конечно, характер МВР существенным образом влияет на вид зависимости относительной вязкости от напряжения сдвига.

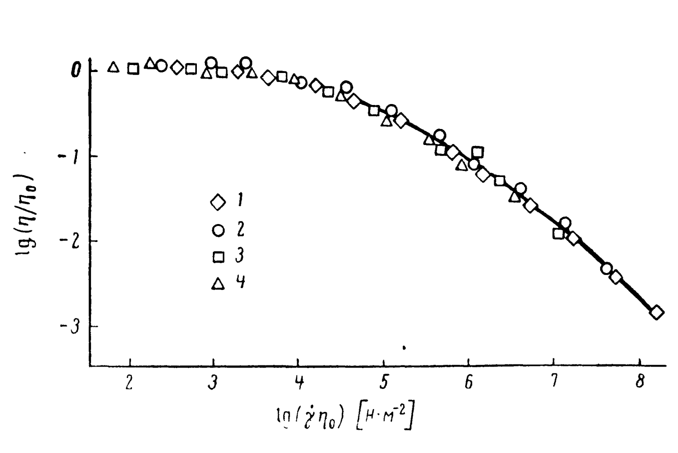


Рис. V.14. Обобщенная («температурно-инвариантная») характеристика вязкостных свойств полистирола:
1 — 170 °С; 2 — 190; 3 — 210; 4 — 230 °С.

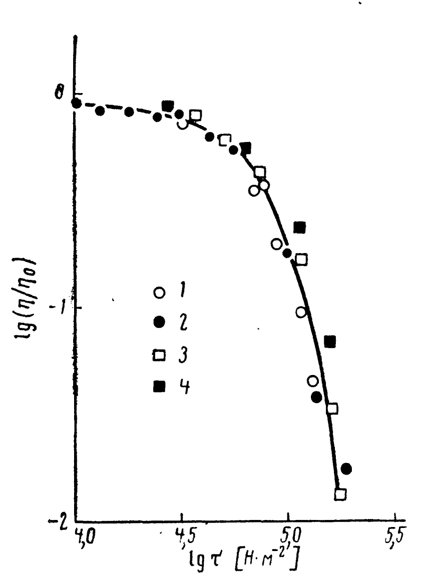


Рис. V.15. Обобщенная зависимость степени аномалии вязкости полистиролов от напряжения сдвига (по экспериментальным данным ряда авторов). Образец с $\overline{M}_w = 1{,}85 \cdot 10^5$:
1 — 227 °С; 2 — 183; 3 — 204; 4 — 260 °С.

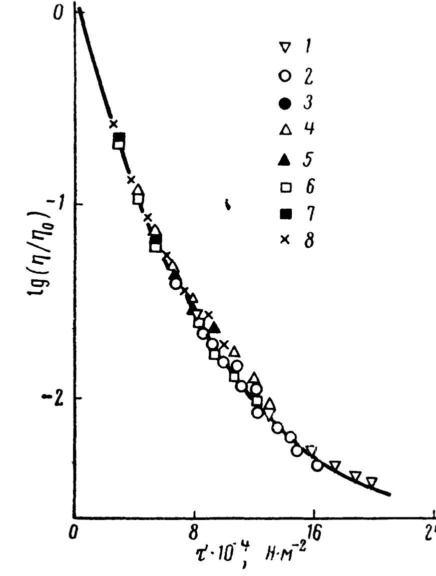


Рис. V.16. Общая зависимость степени аномалии вязкости полидисперсного полистирола от напряжения сдвига для различных температур:
1 — 170 °С; 2 — 180; 3 — 190; 4 — 200; 5 — 210; 6 — 220; 7 — 230; 8 — 240 °С.

Представление экспериментальных данных по вязкостным свойствам расплавов полистирола в координатах $\eta/\eta_0 - \tau$ особенно удобно, так как позволяет по величине η_0, которая может быть оценена расчетным путем, найти вязкость расплава в том или ином режиме деформирования, обусловленном конкретными технологическими условиями.

Для решения многих гидродинамических задач, связанных с конструированием перерабатывающего оборудования, необходимо использовать аналитическую форму кривой течения, т. е. зависимости $\eta(\dot{\gamma})$. Во многих случаях допустимо аппроксимировать эту зависимость степенной функцией вида $\eta \approx \dot{\gamma}^{-n}$, или $\dot{\gamma} \approx \tau^{1/(1-n)}$ (где n — эмпирическая постоянная). Из обсуждавшихся выше конкретных экспериментальных данных видно, что зависимость такого типа более или менее удовлетворительно согласуется с формой кривых течения расплавов полистирола в относительно узкой области скоростей сдвига.

Реальная форма кривых течения может аппроксимироваться с желаемой точностью большим числом различных аналитических выражений. Наиболее простым из них и в то же время достаточно точным является формула

$$\eta = \eta_0/[1+(\dot{\gamma}\theta_0)^n] \qquad (V.12)$$

где θ_0 — константа, имеющая смысл и значение характерного времени релаксации.

Функция (V.12) обладает рядом свойств, обосновывающих целесообразность ее практического применения для описания вязкостных характеристик расплавов полистиролов. Так, при $\dot{\gamma} \to 0$ $\eta = \eta_0$, а при $\dot{\gamma}\theta_0 \gg 1$ $\eta \sim \dot{\gamma}^{-n}$, т. е. формула (V.12) правильно передает ход кривой течения как при низких, так и при высоких скоростях сдвига. Она естественным образом включает константу θ_0, связанную с молекулярными параметрами полимера. В зависимости от полидисперсности полимера показатель n может изменяться от 0,6 до 1,0. Предельно высокое значение показателя отвечает так называемому «срыву», происходящему при течении монодисперсных образцов, когда при приближении к критическому значению напряжения сдвига наблюдается чрезвычайно резкий рост объемного расхода, т. е. на кривых течения образуется вертикальный участок, параллельный оси $\lg \dot{\gamma}$ [18].

Исходя из формулы (V.12), можно ответить на вопрос о форме зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига в области аномально-вязкого течения при условии сравнения $\dot{\gamma} = \text{const}$. Если в области очень низких скоростей сдвига $\eta_0 \sim \overline{M}_w^{\alpha}$, где $\alpha \approx 3{,}5$, то при высоких значениях $\dot{\gamma}$:

$$\eta \sim \eta_0\theta_0^{-n}$$

Если для примера положить, что $\theta_0 \sim \eta_0 \overline{M}_w^{0,5}$ и n принимает значение, равное 0,8, то оказывается, что при высоких $\dot{\gamma}$

$$\eta \sim \overline{M}_w^{0,5}$$

Аналогичный результат получается, если значения показателей n, α и вид зависимости θ_0 от $\overline{M}_w$ несколько отличаются от принятых выше в качестве примера. Вывод же из последней формулы состоит в том, что при переходе в область высоких скоростей деформации

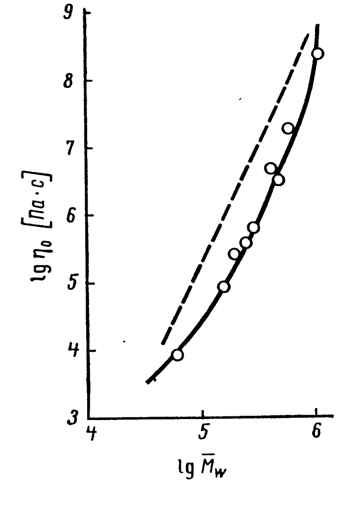


Рис. V.17. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости звездообразных полистиролов с четырьмя ветвями от молекулярного веса при 160 °С (сплошная линия) и аналогичная зависимость для линейных полистиролов (пунктирная линия).

влияние молекулярного веса полимера на вязкость расплава в значительной степени ослабевает по сравнению с областью ньютоновского течения и во многих практически важных случаях становится пренебрежимо малым.

Однако если сравниваются значения вязкости при $\tau = \text{const}$, то в этом случае форма зависимости $\eta(M)$, полученная для области ньютоновского течения, сохраняет свое значение и при высоких напряжениях сдвига.

Совершенно аналогичные результаты получаются в случае сравнения значений вязкости при разных температурах, когда сопоставление проводится при $\dot{\gamma} = \text{const}$ или $\tau = \text{const}$ [31]. Энергия активации, вычисляемая при различных постоянных напряжениях сдвига, остается одной и той же, а при различных скоростях сдвига — уменьшается с возрастанием $\dot{\gamma}$.

Общий характер зависимости $\eta_0(M)$ для звездообразных полистиролов в целом получается несколько иным, чем для линейных (рис. V.17, по [32]). Увеличение темпа зависимости $\eta_0(M)$ с ростом молекулярного веса является общим эффектом для расплавов различных разветвленных полимеров, содержащих длинные боковые ответвления.

Своеобразие вязкостных свойств разветвленных полистиролов связано с влиянием боковых ветвей на объем макромолекулярного клубка и особенности образования флуктуационных зацеплений. Но наличие редких длинных боковых ветвей не проявляется в элементарном акте сегментального движения. Поэтому температурная зависимость вязкости разветвленных образцов, как и времена релаксации, полностью совпадает с описанной выше для линейных полистиролов.

Одноосное растяжение расплава полистирола

Исследование реологических свойств полимеров при одноосном растяжении представляет собой распространение на область температур, лежащих выше области стеклования, методики изучения деформационных свойств полистирола, результаты применения которой для стеклообразных образцов будут описаны в гл. VI. Большие деформации при $T < T_g$ связаны с образованием шейки и резкой неоднородностью деформации по длине образца. Растяжение при $T > T_g$ происходит иначе — развитие деформаций осуществляется довольно однородно и складывается из накопления высокоэластических (обратимых) деформаций и вязкого течения расплава. Соотношение между этими компонентами зависит от тех же факторов, что и при сдвиге: от скорости деформации, продолжительности ее действия, температуры, т. е. в конечном счете, от соотношения времени релаксации расплава и временнóго фактора, характеризующего кинематику растяжения.

При исследовании вязкостных свойств расплавов полистиролов в отличие от застеклованных образцов особое значение приобретает выбор режима растяжения, так как в силу однородности деформации расплава по длине здесь можно осуществить кинетически однозначный режим деформирования при постоянной скорости растяжения (или градиенте продольной скорости) $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, а результаты испытаний деформационных свойств представлять в виде зависимости истинного напряжения, т. е. напряжения в каждый момент времени, отнесенного к переменному сечению образца σ, от логарифмической меры деформации (по Генки) ε^H.

Осуществление растяжения в режиме $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ может привести к двум результатам. Если скорость деформации достаточно мала, то достигается режим установившегося течения, характеризуемый постоянным значением продольной вязкости λ и накопленной высокоэластической (обратимой) деформации ε_e^H, причем как λ, так и ε_e^H зависят от $\dot{\varepsilon}$. Если скорость деформации велика, то режим установившегося течения не достигается и растяжение завершается разрывом образца при некоторой величине ε_e^H, также зависящей от $\dot{\varepsilon}$. Значения вязкости могут вычисляться как для предстационарной стадии деформирования, т. е. до выхода на режим установившегося течения (по скорости накопления необратимых деформаций), так и для установившегося течения, когда $\sigma = \text{const}$ и $\lambda = \sigma/\dot{\varepsilon}$.

Характер изменения продольной вязкости полидисперсного полистирола в предстационарных режимах деформирования, происходивших с различными продольными градиентами скорости, показан [33] на рис. V.18. Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, чрезвычайная затянутость области деформаций, в которой происходит изменение вязкостных свойств полимера, так что во многих реальных случаях практически весь режим растяжения осуществляется в предстационарном режиме (логарифмическая деформация в 1,0 ед. отвечает кратности вытяжки, равной 2,7 раза). Во-вторых, в предстационарной стадии деформирования вязкость изменяется и весьма значительно даже в том случае, когда продольная

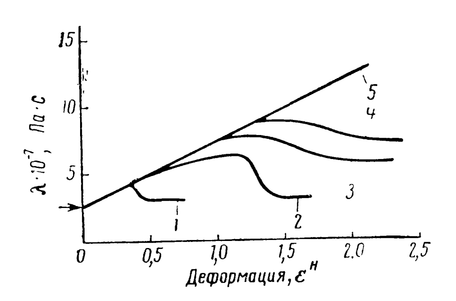


Рис. V.18. Зависимость продольной вязкости полистирола от деформации (по Генки) при растяжении полидисперсного образца с различными скоростями (стрелкой указано «начальное» значение продольной вязкости λ_0, температура 130 °С): *1* — 0,137 $с^{-1}$; *2* — 1,11; *3* — 2,98; *4* — 4,56; *5* — 5,7 $с^{-1}$.

вязкость, измеренная в режиме установившегося течения, остается независящей от $\dot{\varepsilon}$.

Зависимость продольной вязкости полистирола от скорости деформации в установившемся режиме растяжения показана на рис. V.19 в сопоставлении с кривыми течения, измеренными при сдвиге [33]. Очевидно, что в отличие от функции $\eta(\dot{\gamma})$ продольная вязкость остается постоянной в очень широком диапазоне скоростей деформации и лишь при высоких значениях $\dot{\varepsilon}$ несколько возрастает.

Так же как при сдвиговом течении, роль точки начала отсчета играет наибольшая ньютоновская вязкость η_0, при растяжении существует аналогичная предельная характеристика $\lambda_0 = \lim (\sigma/\dot{\varepsilon})$ при малых скоростях деформации. Теория предсказывает, что при малых значениях $\dot{\varepsilon}$ и $\dot{\gamma}$ выполняется простое соотношение $\lambda_0 = 3\eta_0$, называемое законом Трутона. Известные экспериментальные данные для полистирола удовлетворительно согласуются с этой формулой. Однако вопрос об оценке продольной вязкости расплава по результатам измерений сдвиговой вязкости, т. е. о корреляции функций $\lambda(\dot{\varepsilon}; \varepsilon_e^H)$ и $\eta(\dot{\gamma})$, остается в целом открытым, так как требует для своего решения привлечения реологической модели, описывающей общие закономерности поведения полимера при произвольных режимах деформирования.

Исследование механического поведения расплавов полистиролов при одноосном растяжении включает в себя измерение не только вязкостных свойств, но и накопления высокоэластических деформаций

ε_e^H. Этот вопрос еще очень важен и потому, что величина накопленных при деформировании расплава обратимых деформаций предопределяет прочность застеклованных образцов. Характер

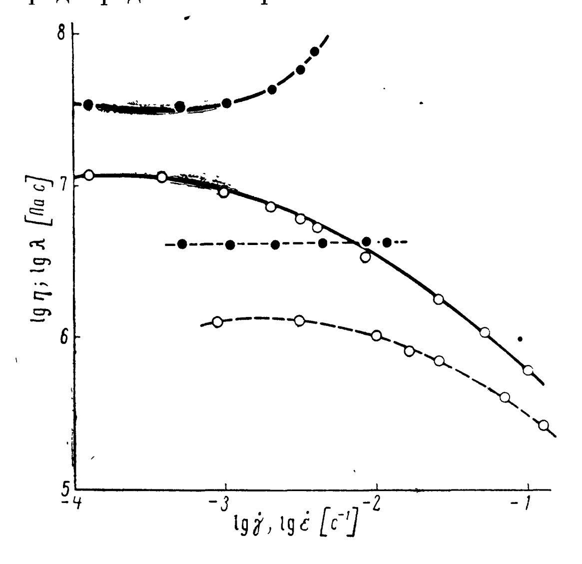


Рис. V.19. Зависимости продольной λ (●) и сдвиговой η (○) вязкостей блочного полистирола от скорости деформации: λ ($\dot\varepsilon$) и η ($\dot\gamma$) при 130 °С (сплошные линии) и 150 °С (пунктирные линии).

развития ε_e^H зависит от режима растяжения. Если полимер растягивается в режиме V=const, то скорость деформации падает по мере удлинения образца. Поэтому величина ε_e^H проходит через максимум и при больших деформациях (степенях вытяжки) уменьшается по мере дальнейшего удлинения в соответствие с падением $\dot\varepsilon$. Однако, если $\dot\varepsilon$ = const, то обратимые деформации возрастают по мере растяжения образца, стремясь к пределу при выходе на режим установившегося течения.

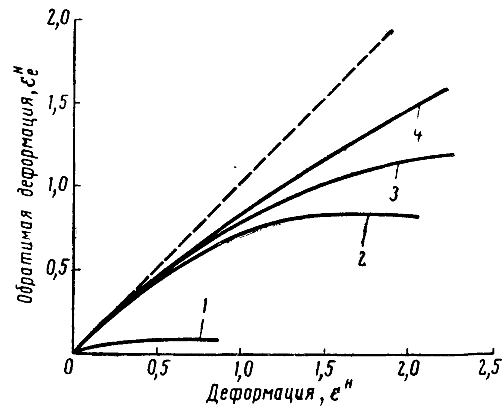


Рис. V.20. Характер развития обратимой деформации при растяжении полидисперсного полистирола с различными продольными градиентами скорости (пунктирная линия отвечает выполнению условия $\varepsilon_e^H = \varepsilon^H$, температура 130 °С):

1 — $0{,}137 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹; 2 — $1{,}11 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2{,}98 \cdot 10^{-3}$; 4 — $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

Характер развития обратимых деформаций показан на рис. V.20. При относительно низких продольных градиентах скорости, когда достигаются режимы установившегося течения, зависимость ε_e^H (ε^H) выходит

на асимптоту (горизонтальные участки кривых 1 и 2); с ростом $\dot\varepsilon$ разрушение образца происходит в предстационарной стадии деформаций, хотя значения ε_e^H, достигаемые в момент разрыва, возрастают с увеличением $\dot\varepsilon$. Чем выше скорость деформации, тем большую часть полной деформации составляет ее обратимая часть и график на рис. V.23 приближается к пунктирной прямой, отвечающей условию $\varepsilon_e^H = \varepsilon^H$, т. е. тем в большей мере полимер ведет себя как квазисшитый высокоэластичный материал. При этом с ростом скорости деформации в области высоких значений предельно накапливаемые обратимые деформации, предшествующие разрыву, начнут уменьшаться.

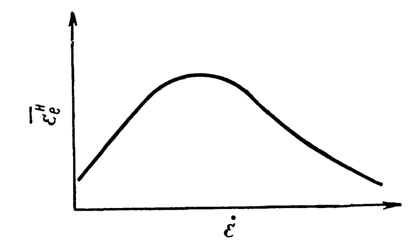


Рис. V.21. Характер зависимости предельно достигаемых при заданной скорости деформации значений обратимых деформаций в условиях выхода на режим установившегося течения (левая ветвь кривой) или перед разрушением образца (правая ветвь кривой) от скорости деформации.

Поэтому должен существовать максимум предельно накапливаемой полимером обратимой деформации, достигаемый примерно при скоростях деформации, при которых происходит переход от установившегося течения к разрушению образца. Схематично это показано на рис. V.21. Деформации, при которых достигаются максимально возможные для тех или иных градиентов скорости значения ε_e^H, также зависят от $\dot\varepsilon$.

Высказанные соображения носят ориентировочный характер, так как достаточно полная система экспериментальных данных в этой области пока отсутствует. Неизвестны также какие-либо корреляции между особенностями молекулярной структуры полистирола и числовыми значениями показателей свойств расплавов, измеренных при продольном деформировании.

Структурные эффекты при течении полистирола

Модель сетки флуктуационных зацеплений, образуемых хаотически перепутанными цепями равномерно по всему объему расплава, представляет собой удобную расчетную схему, с помощью которой оказалось возможным определить ожидаемый вид вязкоупругих функций, найти форму зависимости вязкости от молекулярного веса и связать измеряемые параметры материала с его молекулярными характеристиками. Такой подход предполагает существование какой-то одной структуры расплава и, как следствие этого, однозначное соответствие между длиной полимерной цепи и свойствами расплава. Огромное количество рассматривавшихся выше эксперимен-

тальных данных хорошо согласуется с этим выводом, что позволяет говорить о едином значении вязкости полистирола данного молекулярного веса с известным МВР при выбранной температуре. Но тем не менее существенные отличия аморфных полимеров реального строения от расчетной модели сетки флуктуационных зацеплений приводят к ряду структурных эффектов, когда проявляется возможность существования расплава в различных структурных формах, что в очень сильной степени сказывается на его свойствах.

Основной способ влияния на структуру полимеров состоит в варьировании его предыстории. Для полистиролов конкретный прием, позволяющий влиять на структуру расплава, заключается в предварительном растворении полимера в различных низкомолекулярных соединениях с последующим удалением растворителя сублимацией из застеклованного состояния [34]. Структура макромолекул (их конформации и взаимное расположение) в растворе зависит от термодинамического качества растворителя и концентрации полимера. Замораживая раствор резким охлаждением ниже его температуры стеклования, удается зафиксировать структуру, существовавшую в растворе. Если затем удалить растворитель, не размораживая полимер, то структура оставшегося чистого полимера будет близка к предсуществовавшей в растворе и, следовательно, разной в зависимости от исходной концентрации и качества использовавшегося растворителя.

Можно было бы ожидать, что при нагревании полистирола выше его температуры стеклования и последующем деформировании расплава структура материала вследствие высокой сегментальной подвижности вернется к равновесной, исходное состояние полимера будет «забыто» и вновь вязкость, определяемая этой структурой, не будет зависеть от предыстории материала, оставаясь однозначно связанной с его молекулярными характеристиками. Но этого не происходит: структура, существовавшая в растворе и затем зафиксированная замораживанием, оказывается чрезвычайно устойчивой, она сохраняется в расплаве, оказывая очень сильно выраженное влияние на его вязкостные свойства [34].

Этот результат, имеющий принципиальное значение для понимания особенностей структурообразования в аморфных полимерах и важный для практического использования, иллюстрируется рис. V.22. Значения эффективной вязкости на рисунке нормированы по величине η°, полученной для исходного расплава. Таким образом, на рисунке показан эффект относительного изменения вязкости — по сравнению с исходным расплавом — в зависимости от концентрации раствора полистирола в ксилоле, из которого был получен полимер.

Особый интерес представляют две области концентраций исходного раствора: вблизи ~2% и выше ~40%, которым отвечают минимумы вязкости расплава. Первый минимум совпадает с диапазоном концентраций, в котором происходит формирование первичной структуры: эффективные объемы макромолекулярных клубков за-

полняют весь раствор, и начинается формирование флуктуационных контактов между макромолекулами. Минимум вязкости расплава, отвечающий этой структуре, неустойчив: он постепенно вырождается при длительном нагревании расплава выше температуры стеклования. Это означает, что из-за неравновесности строения материала и сохраняющейся высокой подвижности макромолекул имеется тенденция перехода к более устойчивому состоянию, близкому к полу-

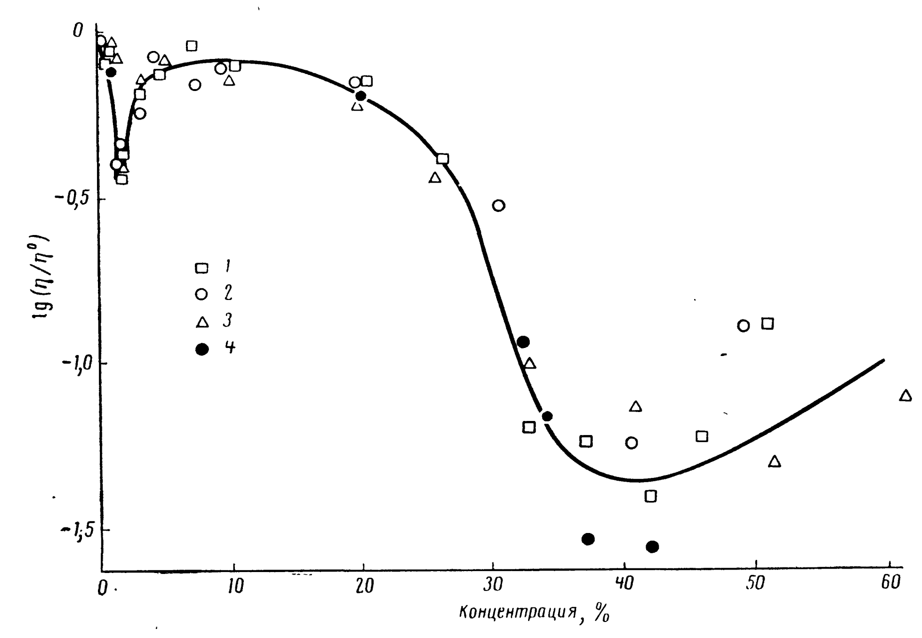


Рис. V.22. Зависимость эффекта уменьшения вязкости расплава полистирола от концентрации раствора в ксилоле, из которого был получен образец после сублимации растворителя. Значения вязкости расплава измеряли при 190 °С: *1—3* — полистиролы с узкими МВР и молекулярными весами $1{,}00 \cdot 10^5$ (*1*); $2{,}38 \cdot 10^5$ (*2*); $3{,}78 \cdot 10^5$ (*3*); точки (*4*) относятся к полидисперсному полистиролу с $\overline{M}_v = 3{,}5 \cdot 10^5$.

чаемому при плавлении исходного полистирола или при приготовлении образцов из растворов с концентрацией 5—15%.

Второй минимум вязкости, гораздо более глубокий, чем первый, поскольку здесь вязкость снижается по сравнению с исходной более чем на целый десятичный порядок, начинается с концентрации около 20%. Минимум вязкости лежит в области концентраций исходного раствора примерно от 35 до 40%, хотя и при бóльших концентрациях рост вязкости либо незначителен, либо отсутствует вовсе. Структура полимера, отвечающая этой области концентраций, устойчива, и термостатирование расплава для образцов, полученных из растворов, не влияет на вязкость. Более того, полимер можно получить выпариванием растворителя при повышенных температурах, когда сохраняется сегментальная подвижность макромолекул и вследствие

непрерывного изменения концентрации, существует возможность перехода к наиболее вероятной структуре. Результаты измерений вязкости приготовленного таким образом полимера показывают, что она отвечает значению вязкости расплава для полистирола, полученного сублимацией растворителя из 35—40%-ных растворов. Поэтому

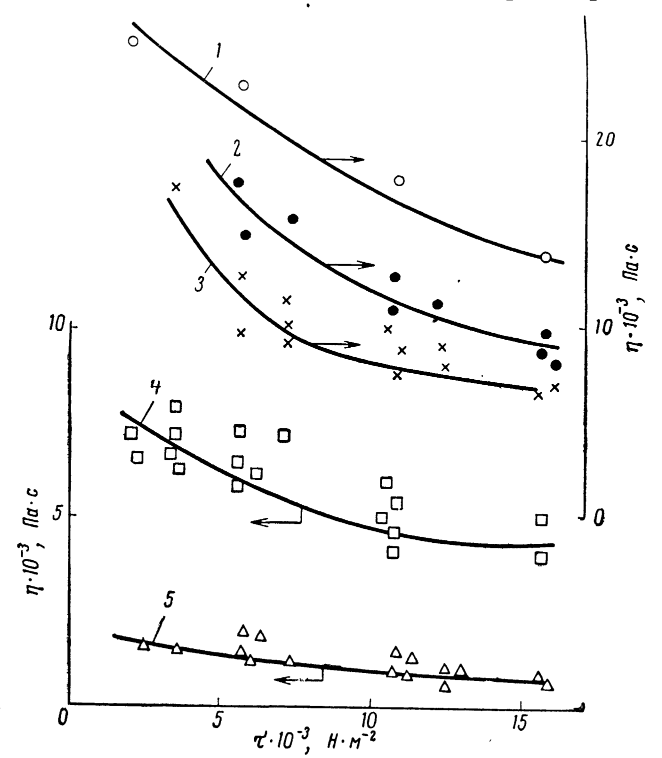


Рис. V.23. Кривые течения расплавов полистирола с широким МВР, полученного выпариванием из различных растворителей:

1 — исходный образец; 2 — после растворения в циклогексане; 3 — толуоле и затем циклогексане; 4 — толуоле; 5 — ксилоле.

структура полимера, отвечающая этой области концентраций, устойчива, а соответствующая ей вязкость резко понижена. Масштаб этого эффекта зависит от природы растворителя, из которого получен образец.

На рис. V.23 представлены кривые течения одного и того же полистирола, полученного выпариванием из различных растворителей, т. е. сопоставлены значения вязкости, отвечающие оптимуму рассматриваемого эффекта. При ухудшении качества растворителя по отношению к полистиролу кривые течения сближаются с зависимостью η (τ), полученной для расплава исходного образца полимера, причем этот эффект носит обратимый характер.

Таким образом, из рис. V.22 и V.23 следует, что в области концентраций 35—40% в растворах полистирола образуется устойчивая структура, сохраняющаяся при дальнейших операциях удаления растворителя, нагревания, плавления, течения и определяющая вязкость расплава. Эта структура отлична от существующей в исходном расплаве полистирола. В настоящее время нет оснований и прямых доказательств для уверенных суждений о закономерностях образования этой структуры. Но на основании исследований других аморфных полимерных систем можно предполагать, что основой описанных структурных эффектов, наблюдаемых при течении полистирола, является негомогенность расплава. Она выражается в существовании устойчивых элементов надмолекулярной структуры, сохраняющихся при деформировании расплава.

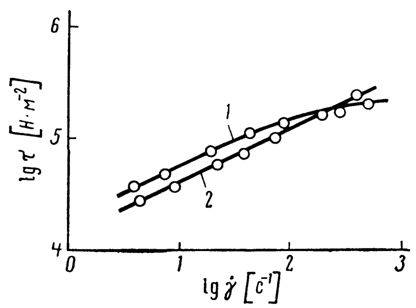


Рис. V.24. Кривые течения расплавов полистирола с $\overline{M}_v$= 2,5·10⁵ при 180 °С и размером частиц в твердом состоянии 0,10 (*1*) или 0,28 (*2*) мкм.

Идея о том, что при течении расплава осуществляется перенос относительно крупных структурных элементов, обладающих высокой устойчивостью к нагреванию и деформированию, хорошо согласуется также с экспериментальными данными, полученными [35] при изучении вязкостных свойств расплавов двух образцов эмульсионного полистирола, молекулярный вес которых был одинаков, а диаметр латексных частиц, полученных в процессе полимеризации, различался до 3 раз. Опыты показали не только пониженную вязкость полимера, состоящего из более крупных частиц (рис. V.24), но и сохранение этих частиц в застеклованном полимере после выдерживания расплава длительное время при температуре до 210 °С.

Существуют разнообразные свидетельства тому, что после перехода через область стеклования расплав полистирола может устойчиво находиться в различных «подсостояниях», сохраняя присущую им структуру. Так, при 150—160 °С в полистироле наблюдается релаксационный переход, обнаруживаемый не только по максимуму механических потерь [36], но и по резкому изменению характера скорости диффузии низкомолекулярного растворителя через полимер [37]. Это подтверждают наблюдения [38], согласно которым в зависимости от предыстории образца в области температур от T_g до 200 °С различия теплоемкости полистирола могут достигать 7%, что прямо указывает на зависимость его состояния от предыстории материала. Все эти факты говорят об устойчивости различных структурных состояний расплава полистирола, влияющих на его механические свойства.

Представление о существовании в аморфных полимерах устойчивых структурных элементов, создающих его негомогенность

и способствующих возникновению разнообразных структурно-механических явлений, привело к модели доменной структуры полимера [39, 40]. Согласно этой модели в качестве основного элемента, определяющего поведение материала, служит домен — узел, образованный сложенными на себя макромолекулами.

По уровню своей упорядоченности домены как модельный структурный элемент занимают промежуточное положение между сеткой, образованной узлами флуктуационных зацеплений, и регулярной упаковкой цепей в кристалле.

Высокоэластичность расплавов полистирола

Вследствие того что при течении расплавов полистиролов изменяются конформации макромолекул, их необратимое смещение сопровождается развитием обратимых (высокоэластических) деформаций. Сегментальные движения цепи, приводящие к изменению ее конформации, обусловливают также возникновение вязкоупругих эффектов. Поэтому накопление и реализация высокоэластических деформаций оказываются связанными с комплексом релаксационных свойств полимера (вязкоупругость, вообще говоря, понятие, не вполне совпадающее с высокоэластичностью: течение очень разбавленных растворов полимеров также сопровождается проявлениями релаксационных свойств, но из-за отсутствия связи между макромолекулами их локальная вязкоупругость не может привести к континуальной высокоэластичности системы [41]).

Количественной характеристикой высокоэластических свойств расплавов служит податливость $J = \gamma_e/\tau$ или обратная ей величина модуля высокоэластичности $G = J^{-1} = \tau/\gamma_e$ (где γ_e — обратимая составляющая полной деформации и τ — касательное напряжение). Как говорилось при обсуждении кинетики развития вязкого течения, соотношение между γ_e и необратимым течением зависит от временного фактора, характеризующего режим деформирования, и времени релаксации полимера. Если деформирование продолжалось достаточно долго, то достигается режим установившегося течения, который количественно определяется постоянством основных параметров — касательного напряжения, отвечающей ему скорости сдвига и накопленной обратимой деформации. Поэтому режим установившегося течения описывается некоторыми значениями вязкости η и модуля высокоэластичности G, которые в общем случае зависят от режима деформирования, так что для нелинейной области механического поведения расплава существенна не только непропорциональность τ и γ, но и нелинейность зависимости γ_e от τ.

При достаточно малых скоростях и напряжениях сдвига всегда достигается линейность соотношения между динамическими и кинематическими характеристиками сдвигового течения. Вследствие этого существуют как предельное значение вязкости η_0, так и предельное значение модуля высокоэластичности $G_0 = \lim (\tau/\gamma_e)$ при $\tau \to 0$, или $J_0 = G_0^{-1}$. Аналогично η_0 величина G_0 служит начальной точкой отсчета, по которой удобно сравнивать между собой полимеры с различной молекулярной структурой.

Существование внутренних связей между релаксационными свойствами полимера и его высокоэластичностью в линейной области приводит к ряду соотношений, с помощью которых устанавливается соответствие между вязкоупругими характеристиками расплава и значениями G_0. При этом G_0, подобно вязкости η_0, представляет собой интегральную характеристику релаксационных процессов, происходящих при деформировании полимера. Но в противоположность вязкости G_0 определяет суммарную упругую энергию, накопленную материалом, и тем самым представляет совокупность незавершенных явлений.

Количественная связь между G_0 и временно́й зависимостью релаксационного модуля $G_R(t)$ устанавливается с помощью следующей формулы:

$$G_0 = \eta_0^2 \Bigg/ \int_0^\infty t G_R(t)\,dt = \left[\int_0^\infty G_R(t)\,dt\right]^2 \Bigg/ \int_0^\infty t G_R(t)\,dt \qquad (V.13)$$

Динамические функции также могут быть связаны с G_0. Так, исходя из результатов измерений зависимости $G'(\omega)$ в области низких частот, величину G_0 определяют как

$$G_0 = \eta_0^2 / A_G \qquad (V.14)$$

Эта формула может быть записана в несколько ином виде, учитывая, что η_0 при динамических измерениях также определяется как предельное значение тангенса угла наклона зависимости G'' от ω. Поэтому

$$G_0 = \lim_{\omega \to 0} [(G'')^2/G'] \qquad (V.15)$$

Практически определяют отношение $(G'')^2/G'$ в области малых частот, причем здесь велика опасность недостоверных оценок, поскольку зависимость $G'(\omega)$ очень медленно приближается к предельной форме $G' \sim \omega^2$ при снижении частоты, что может внести значительную ошибку в определение A_G.

Так как функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ не являются независимыми характеристиками материала, а обе отражают одно и то же его фундаментальное свойство — релаксационный спектр, между ними существует связь, и в принципе для определения G_0 достаточно измерения одной только функции $G''(\omega)$. Так, согласно [42]

$$A_G = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\omega} \frac{d\eta'(\omega)}{d(\omega)}\, d(\omega) \qquad (V.16)$$

где $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$ — динамическая вязкость.

G_0 вычисляется с помощью формул (V.16) и (V.18).

Надежность этой формулы зависит от достоверности экспериментальной оценки производной $d\eta'/d\omega$ при малых ω, поскольку именно

этим определяется достоверность расчета G_0 с помощью выражения (V.16).

Наконец, еще одно полезное соотношение для оценки G_0 связано с анализом зависимости $G''(\omega)$ в тех случаях, когда на ней четко выражен максимум потерь, например, как это имеет место для монодисперсных высокомолекулярных полистиролов. Тогда G'' находится как [2]

$$G_0 = \int_{a_1}^{a_2} \frac{G''(\omega)}{\omega} d\omega \qquad (V.17)$$

где a_1 и a_2 — значения частот, ограничивающих область максимума потерь, выбор которых (особенно a_2), впрочем, не вполне определен.

Для всех записанных соотношений, связывающих G_0 с вязкоупругими функциями полимера, характерно, что величина G_0 в очень сильной степени чувствительна к медленным релаксационным процессам, т. е. к значениям максимальных времен релаксации. Во всяком случае вклад медленных релаксационных процессов в G_0 больше, чем в η_0. Этот результат качественно хорошо показывают записанные формулы, а количественно может быть проиллюстрирован на примере дискретного набора времен релаксации, отвечающего той же молекулярно-кинетической модели полимерной цепочки, по которой аналогичные расчеты выполнялись для вязкости.

Как уже отмечалось, вклад наиболее медленного релаксационного процесса в величину η_0 составляет теоретически 61% и практически достигает для монодисперсных полистиролов 70%. Из формулы (V.15) следует, что для дискретного набора времен релаксации равновесная податливость выражается как

$$J_0 = \sum \theta_i^2 G_i / \left(\sum \theta_i G_i\right)^2 = \sum \theta_i^2 G_i/\eta_0^2 = \sum \theta_i^2 E_i/3\eta_0^2$$

Если заменить сумму в числителе только на одно слагаемое, отвечающее максимальному времени релаксации, то это должно дать заниженное значение J_0, причем вклад этого слагаемого выразится как $\theta_m^2 G_m/\eta^2\, J_0' = \theta_m^2 E_m/3\, J_0\eta_0^2$. Согласно теоретическим расчетам [2], следует ожидать, что этот вклад составит 93% полного значения податливости, а практически [6] для серии монодисперсных полистиролов он составляет 100%, т. е. полную величину J_0. Отсюда следует, что с хорошим приближением выполняется простое соотношение между G_0 и θ_m а именно:

$$G_0 = \eta_0^2/\theta_m^2 G_m$$

Если же учесть, что для монодисперсных полистиролов $\eta_0 \approx \theta_m G_m/0{,}7$, то оказывается, что существует очень простая связь между равновесным модулем высокоэластичности G_0 и парциальным модулем упругости, отвечающим наиболее медленному релаксационному процессу:

$$G_0 \approx 2G_m \qquad (V.18)$$

Теоретически для использовавшейся в расчетах молекулярно-кинетической модели значение числового множителя в этом соотношении должно быть несколько большим, а именно 2,5. Согласно теоретической модели вязкоупругой полимерной цепочки G_m должен совпадать со всеми другими парциальными модулями G_i полимера и равняться модулю, отвечающему высокоэластическому состоянию полистиролов, который для образцов высокого молекулярного веса

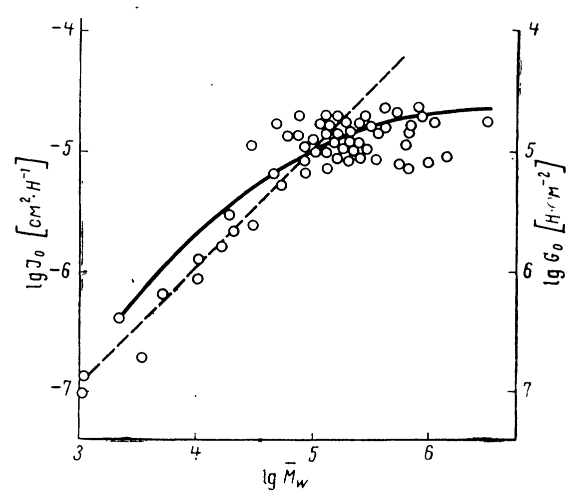


Рис. V.25. Экспериментальные данные девяти работ, в которых измерялись модули высокоэластичности расплавов полистирола с различными молекулярными весами и узкими МВР при 160 °С:

пунктирная линия — зависимость, предсказываемая кинетической теорией высокоэластичности; сплошная линия — расчет по теории Грессли.

близок к $2 \cdot 10^5$ Н/м² (см. гл. IV). Однако в действительности требование постоянства G_i не выполняется и модули, отвечающие различным модам релаксации, не совпадают между собой.

Результаты прямого определения значений G_0 большого числа полистиролов с узкими МВР представлены на рис. V.25, суммирующем результаты ряда работ [43]. Весьма широкий разброс точек на этом рисунке связан с различиями МВР сопоставляемых образцов. Эти различия, иногда минимальные и с трудом определяемые прямыми методами, оказывают значительное влияние на высокоэластические свойства расплавов полимеров. Особенно это касается наличия в образце даже минимальных количеств высокомолекулярных фракций, способствующих очень резкому росту податливости смеси. Этот эффект объясняется тем, что влияние фракций особенно существенно сказывается в области максимальных времен релаксации, а именно эта область релаксационного спектра наиболее сильно влияет на все проявления высокоэластических свойств расплава.

Несмотря на значительные расхождения результатов отдельных измерений податливости расплава, наличие большого объема выполненных исследований позволяет установить общий характер зависимости $J_0(M)$, который сводится к следующему. В области низких молекулярных весов, примерно до $1 \cdot 10^5$ (что существенно превышает значение критического молекулярного веса, при котором образуется флуктуационная сетка зацеплений), $J_0 \sim M$ (или $G_0 \sim M^{-1}$), как это следует из молекулярно-кинетической теории высокоэластичности каучуков (пунктирная линия на рис. V.25). Но в области высокомолекулярных полистиролов модуль высокоэластичности расплава становится практически постоянным и перестает зависеть от

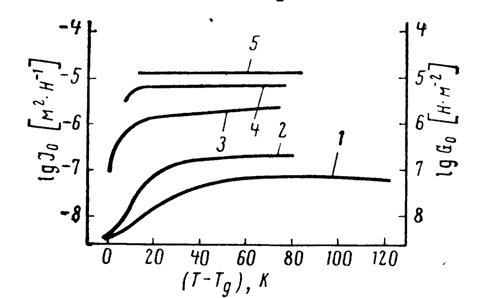


Рис. V.26. Зависимость равновесной податливости и модуля высокоэластичности от удаленности температуры по отношению к температуре стеклования для расплавов полистиролов с различным молекулярным весом:
1 — $1{,}1 \cdot 10^3$; 2 — $3{,}4 \cdot 10^3$; 3 — $16{,}4 \cdot 10^3$; 4 — $4{,}7 \cdot 10^3$; 5 — $9{,}4 \cdot 10^3$.

молекулярного веса полистирола. Вывод о том, что модуль высокоэластичности высокомолекулярных полистиролов $G_{0,\infty}$ не зависит от молекулярного веса, часто делался на основании различных серий измерений, однако предельное значение $G_{0,\infty}$ оказывалось весьма различным, изменяясь от 0,6 до $2{,}5 \cdot 10^5$ Н/м². Однако наиболее достоверное экспериментальное значение $G_{0,\infty}$ составляет, по-видимому, около $2 \cdot 10^5$ Н/м². Разброс значений $G_{0,\infty}$ нельзя объяснять различием температуры, при которой измерялись высокоэластические свойства расплавов, если только молекулярный вес образцов не слишком мал, а температура не слишком близка к температуре стеклования полимера (рис. V.26 по [10]). Скорее всего этот эффект обусловлен различиями характера полидисперсности, далеко не всегда оцениваемыми, но весьма возможными для сравниваемых образцов полистирола.

Общий характер зависимости $G_0(M)$ качественно удовлетворительно описывается, исходя из представлений Грессли, согласно которым характерные времена релаксации зависят от числа узлов зацеплений, приходящихся на каждую макромолекулу E (см. выше). Аналогично [см. формулу (V.11)] G_0 выражается через E как

$$J_0 = G_0^{-1} = \frac{J_R}{1+\alpha_2 E} = \frac{\beta M}{cRT\,(1+\alpha_2 E)} \qquad \text{(V.19)}$$

где $J_R = \beta M/cRT$ — податливость, рассчитываемая по статистической теории высокоэластичности; β — множитель порядка единицы.

Согласно формуле (V.19) при малых значениях E податливость $J_0 = J_R \sim M/cT$, а для концентрированных растворов и расплавов

высокомолекулярных полистиролов $J_0 \approx (c^2T)^{-1}$ и не зависит от молекулярного веса полимера. Функция типа (V.19) изображена на рис. V.25 сплошной линией.

Высокоэластические деформации, возникающие при течении, приводят к появлению так называемого эффекта Вайссенберга, следствием которого является существование нормальных компонент напряжения при простом сдвиге. При сдвиговом течении чисто вязких жидкостей в среде действуют только касательные напряжения, в то время как при течении вязкоупругих жидкостей накопление упругой деформации вследствие изменений конформаций макромолекул приводит к появлению компонент напряжений, действующих вдоль направления сдвига и в перпендикулярных направлениях, нормально к сечениям элементарного объема, условно выделенного в жидкости. Количественно этот эффект описывается величиной первой разности нормальных напряжений σ, представляющей собой разность нормальных напряжений, действующих вдоль направлений скорости и градиента скорости при простом сдвиге * [44].

Величина σ в области низких скоростей сдвига, в которой $\tau \sim \dot{\gamma}$, должна быть пропорциональна $\dot{\gamma}^2$. Поэтому количественной мерой нормальных напряжений при установившемся сдвиговом течении в области линейного вязкоупругого поведения среды служит коэффициент ζ_0, определяемый как

$$\zeta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} (\sigma/2\dot{\gamma}^2)$$

При повышении скорости сдвига нормальные напряжения растут медленнее, чем $\dot{\gamma}^2$, и поэтому эффективное значение коэффициента нормальных напряжений ζ, вычисляемого как $(\sigma^2/2\dot{\gamma}^2)$, уменьшается с ростом $\dot{\gamma}$ по сравнению с его начальным значением ζ_0. Прямое определение ζ_0 обычно представляет собой довольно непростую экспериментальную проблему, поскольку требует измерений весьма малых значений нормальных напряжений при очень низких скоростях сдвига, когда выполняется соотношение $\sigma \sim \dot{\gamma}^2$. Однако существенным обстоятельством, значительно облегчающим надежную оценку ζ_0, служит установленное для широкого круга полимерных систем правило, согласно которому $\sigma \sim \tau^2$ [44] как в линейной области, так и в области высоких скоростей сдвига. Отсюда

$$\zeta_0 = \zeta\,(\eta/\eta_0)^2 \qquad \text{(V.20)}$$

* При течении вязкоупругих сред могут возникать также нормальные напряжения в направлении, перпендикулярном двум указанным, которые характеризуются величиной второй разности нормальных напряжений, так что полное описание напряженного состояния должно включать значения обеих разностей нормальных напряжений. Однако обычно вторая разность много меньше первой и, кроме того, для расплавов полистиролов надежные измерения второй разности нормальных напряжений не известны.

т. е. величина ζ_0 может быть определена по результатам измерений эффективных значений η, ζ и начальной ньютоновской вязкости расплава η_0.

Применимость этого правила для монодисперсных полистиролов иллюстрируется данными рис. V.27 (по [45]), который может также использоваться для конкретной оценки нормальных напряжений при сдвиговом течении, происходящем при различных касательных напряжениях, с учетом того, что соотношение между σ и τ не зависит от температуры.

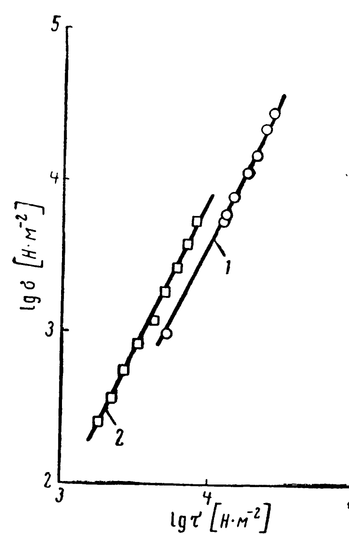


Рис. V.27. Соотношение между нормальными и касательными напряжениями при течении расплава полистирола с $M = 4{,}11 \cdot 10^5$ и узким МВР при 200 °С (*1*) и его 50% раствором в хлорированном дифениле при 120 °С (*2*).

Результаты измерений нормальных напряжений тесно связаны со всем комплексом вязкоупругих и высокоэластических характеристик полимерных расплавов. Основную роль в установлении соотношения между η_0, ζ_0 и G_0 играет формула, справедливая для любых вязкоупругих сред при низких скоростях сдвига [44, 46]:

$$G_0 = \eta_0^2/\zeta_0 \qquad \text{(V.21)}$$

или $\gamma_e = \sigma/2\tau$.

Связь между динамическими функциями и нормальными напряжениями очень проста, поскольку согласно различным теоретическим соображениям для вязкоупругих жидкостей $\zeta_0 = A_G$, что видно непосредственно из сравнения формул (V.14) и (V.21). С помощью этих формул вместе с рядом записанных выше соотношений практически решают вопрос о взаимных пересчетах между вязкоупругими функциями и касательными и нормальными напряжениями, действующими при установившемся сдвиговом течении *.

Значения модулей, найденные по результатам измерения нормальных напряжений в установившемся сдвиговом течении для монодисперсных полистиролов и их концентрированных растворов, описываются следующей формулой [45]:

$$\overline{G}_0 = \frac{RTc}{M}\left[1 + (cM/1{,}9 \cdot 10^5)^2\right]^{1/2} \qquad \text{(V.22)}$$

* В ряде работ вместо формулы $\gamma_e = \sigma/2\tau$ используется соотношение $\gamma_e = \sigma/\tau$, что приводит к появлению числового коэффициента, равного $^1/_2$, в формулах для G_0. Когда ниже, при рассмотрении конкретных экспериментальных данных, расчет модуля будет выполняться с учетом этого коэффициента соответствующие значения модуля будут обозначаться как $\overline{G}_0$. Очевидно, что $G_0 = 2\overline{G}_0$. Как показали очень точные измерения последних лет, правильной формулой для вязкоупругих жидкостей является все же соотношение $\gamma_e = \sigma/2\tau$ [27, 47].

где R — универсальная газовая постоянная; c — концентрация полистирола в растворе.

Эта формула по виду близка к уравнению (V.19) в том смысле, что в обоих случаях параметром, определяющим высокоэластические свойства системы, оказывается произведение концентрации на молекулярный вес, имеющее физический смысл (по Грессли) плотности сетки зацеплений.

Множитель в формуле (V.22) отвечает значению модуля, рассчитываемому по статистической теории высокоэластичности. Из уравнения (V.22), как и из формулы (V.19), следует, что при больших значениях cM (конкретно при $cM > 2 \cdot 10^5$, что близко к оценке предельного значения M, следующей из рис. V.25) модуль высокоэластичности достигает ассимптотического значения и перестает зависеть от концентрации и молекулярного веса полистирола. Это предельное значение $\overline{G}_{0,\infty}$ составляет около $1 \cdot 10^5$ Н/м², т. е. $G_{0,\infty} = 2 \cdot 10^{-5}$ Н/м², что хорошо согласуется с общей оценкой этой величины, следующей из рис. V.25.

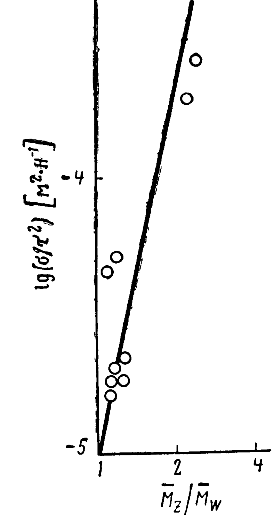


Рис. V.28. Влияние полидисперсности на высокоэластические свойства расплавов полистирола, характеризуемые соотношением нормальных и касательных напряжений.

Сопоставление результатов расчета модуля высокоэластичности, выполненного на основании различных первичных экспериментальных данных, показывает, что полученные значения $G_{0,\infty}$ для полистиролов с узкими МВР различаются между собой до нескольких раз (в предельном случае до 4 раз). Важную роль здесь играет неучитываемое влияние МВР. Однако нельзя не подчеркнуть и чисто экспериментальных трудностей выполнения надежных измерений в линейной области вязкоупругого поведения расплава и достижения диапазона таких низких частот, когда $G' \sim \omega^2$. В этом отношении данные, получаемые методом измерения нормальных напряжений, по-видимому, более надежны, так как использование формулы (V.20) позволяет не ограничиваться областью очень низких скоростей сдвига. Поэтому значения модулей высокоэластичности, вычисленные по ζ_0, оказываются обычно более близкими к полученным прямыми измерениями по ползучести при $t \to \infty$, чем найденные из динамических функций.

Влияние МВР на высокоэластичность расплава сводится к значительному (до десятков раз) возрастанию податливости по мере расширения МВР, причем основной эффект наблюдается при введении небольших количеств высокомолекулярного компонента в полимер с меньшим молекулярным весом. Зависимость податливости от МВР полистиролов иллюстрируется рис. V.28 (по [48]), при построении которого в качестве меры податливости использовалось отношение

σ/τ^2, а МВР характеризовалось отношением z-среднего молекулярного веса $\overline{M}_z$ к средневесовому.

Податливость зависит от отношения моментов МВР, но не от средних значений молекулярных весов. Действительно, в ряду монодисперсных полимеров $G_0 = \text{const}$, но при смешении фракций с различными молекулярными весами податливость резко возрастает, причем ее максимум лежит в области составов, отвечающих небольшому содержанию высокомолекулярного компонента в смеси. Однако вопросы о том, отношением каких именно моментов МВР определяются значения податливости и как вычислять J_0 для полидисперсного полимера известного состава, остаются открытыми, иллюстрацией чему может служить рис. V.29 (по [49]). Кривые, проведенные на этом рисунке, отвечают различным способам вычисления J_0 для смесей известного состава, но ни один из известных методов такого расчета не дает достаточного согласия результатов расчета с экспериментом.

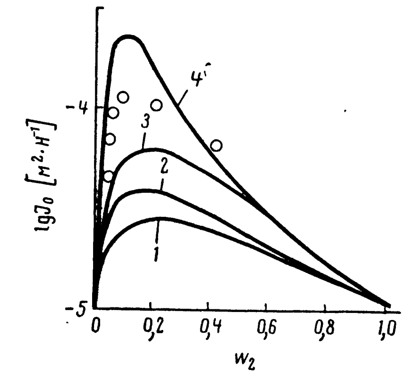


Рис. V.29. Сопоставление экспериментальных данных (точки) по зависимости податливости J_0 от содержания высокомолекулярной фракции w_2 в смеси полиетиролов с $\overline{M}_w = 9{,}72\cdot10^4$ и $\overline{M}_w = 4{,}11\cdot10^5$ с результатами расчета J_0 по $(\overline{M}_z/\overline{M}_w)^2$ (1), $(\overline{M}_{z+1}\overline{M}_z/\overline{M}_w)^2$(2), $(\overline{M}_z/\overline{M}_w)^{3,7}$ (3), а также по теории Грессли (4).

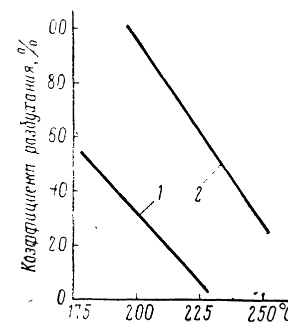


Рис. V.30. Сопоставление эластичности моно- (1) и полидисперсного (2) полистиролов с $\overline{M}_w = 1{,}9\cdot10^5$, оцениваемой по коэффициенту разбухания экструдата, выдавливаемого из капилляра при различных температурах и $\dot{\gamma} = 1500$ с$^{-1}$.

Трудности однозначного ответа на эти вопросы связаны как с ненадежностью достоверных оценок высших моментов МВР и вклада малых количеств высокомолекулярных фракций в МВР полимера, так и с экспериментальными проблемами измерений модуля высокоэластичности расплава полимера строго в линейной области. Между тем роль МВР неоднократно проявляется в процессах переработки полимеров. От характера МВР в очень сильной степени зависит, например, такой важный эффект, как разбухание экструдата, выходящего из формующей насадки (рис. V.30, по [50]). Поэтому от дальнейшего развития этого направления исследований следует ожидать непосредственных прикладных результатов.

При рассмотрении приведенных выше конкретных значений модулей высокоэластичности следует иметь в виду, что все они относятся к предельной области достаточно низких напряжений и скоростей деформации, поведение расплавов полистиролов в которой описывается теорией линейной вязкоупругости. При повышении скорости сдвига модуль высокоэластичности, как общее правило, возрастает по сравнению с предельным значением G_0.

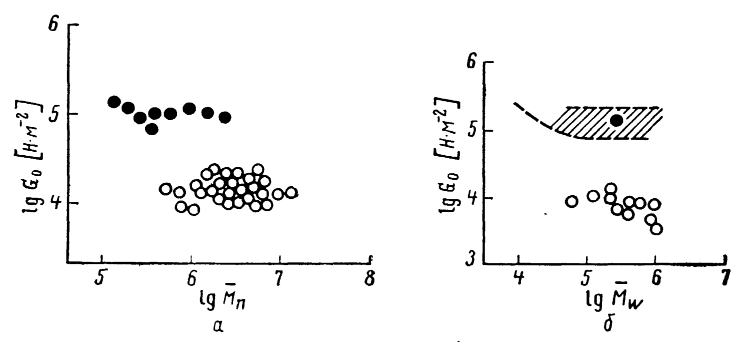


Рис. V.31. Значения модуля высокоэластичности (найденного по вязкоупругим функциям) для линейных (●) и разветвленных (○) полистиролов с различными молекулярными весами и узким МВР:

а — гребнеобразный полимер; *б* — звездообразный полимер.

Высокоэластические свойства расплавов полистиролов зависят также в значительной степени от геометрии макромолекулярной цепи. При этом разветвленность сказывается на высокоэластичности расплава аналогичным образом, как и на его вязкостных свойствах, а именно подобно влиянию расширения МВР. Переход от монодисперсных линейных полимеров к полидисперсным приводит к росту податливости; аналогично введение боковых ответвлений любого типа приводит к понижению модуля высокоэластичности на целый десятичный порядок. Это показано на рис. V.31 для звездообразных (а) и гребнеобразных (б) полистиролов, которые сопоставляются по значениям модулей G_0 с исходными линейными полимерами (по [51] и [32]).

Повышенная способность полидисперсных и разветвленных полистиролов по сравнению с линейными полимерами с узким МВР к накоплению высокоэластических деформаций при течении имеет существенное технологическое значение для переработки материалов этого класса, так как от эластичности расплава зависит усадка экструдата, способность материала к ориентационной вытяжке, условия сохранения устойчивого течения при переработке и т. п. Однако количественная оценка высокоэластических свойств различных марок перерабатываемых в промышленности полистиролов еще не получила должного распространения и приложения для решения конкретных производственных задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin J. R., Johnson J. F., Cooper A. R., J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., 1972, v. C8, № 1, p. 57—199.
2. Tobolsky A. V., Aklonis J. J., Akovali G., J. Chem. Phys. 1965, v. 42, № 2, p. 723—728.
3. Berry G. C., Fox T. G., Adv. in Polymer Sci., 1968, v. 5, № 3, p. 261—357.
4. Casale A., Porter R. S., Johnson J. F., J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., 1971, v. C5, № 2, p. 387—408.
5. Norkis M., Hopkins I. L., Tobolsky A. V., Polymer Eng. Sci., 1970, v. 10, № 2, p. 66—69.
6. Akovali G., J. Polymer Sci., A-2, 1967, v. 5, № 5, p. 875—889.
7. Малкин А. Я. и др., Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 5, p. 445—451.
8. Bancroft D. M., West G. H. Тезисы конференции «Успехи реологии» Британского реологического общества, Глазго, сент. 1969.
9. Rudin A., Chee K. K., «Macromolecules», 1973, v. 6, № 4, p. 613—624.
10. Plazek D. J., O'Rourke V. M., J. Polymer Sci., A-2, 1971, v. 9, № 2, p. 209—243.
11. Karam H. J., Bellinger I. C., Trans. Soc. Rheol., 1964, v. 8, p. 61—72.
12. Cogswell F. N., McGowan J. C., Brit. Polymer J., 1972, v. 4, № 2, p. 182—193.
13. Cogswell F. N., «Plastics and Polymers», 1973, № 2, p. 39—43.
14. Helwage K.-H. e. a., Rheol. Acta, 1967, v. 6, № 2, p. 165—170.
15. Ballman R. L., «Nature» (Engl.), 1964, v. 202, № 4929, p. 288—290.
16. Penwell R. S., Porter R. S., J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 13, № 11, p. 2427—2437.
17. Виноградов Г. В. Доклад на Международном семинаре по тепло- и массопереносу в реологически сложных системах. Югославия, Герцог-Нови, сент. 1970.
18. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. и др., Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, № 11, с. 2425—2442.
19. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. и др., J. Polymer Sci., A-2, 1972, v. 10, № 6, p. 1061—1084; Plaste u. Kautsch., 1972, Bd. 19, № 12. S. 907—912.
20. Grassley W. W., J. Chem., Phys., 1965, v. 43, № 8, p. 2696—2703; 1967, v. 47, № 6, p. 1942—1953.
21. Stratton R. A., J. Colloid Interface Sci., 1966, v. 22, № 6, p. 517—530.
22. Saeda S., J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 8, p. 1465—1475.
23. Abdel-Alim A. H., Balke S. T., Hamielec A. E., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 5, p. 1431—1442.
24. Древаль В. Е., Малкин А. Я. и др., Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 1, p. 85—99.
25. Ballman R. L., Simon R. H. M., J. Polymer Sci., A, 1964, v. 2, № 8, p. 3557—3575.
26. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. и др., Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 11, p. 1231—1249.
27. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Бережная Г. В., Высокомол. соед., 1971, А, т. 13, № 12, с. 2793—2799.
28. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Ж. прикл. мех. техн. физ., 1964, № 5, с. 66—74; J. Polymer Sci., A, 1964, v. 2, № 5, p. 2357—2372.
29. Прозоровская Н. В. В кн.: Переработка пластических масс. Под ред. И. И. Поржицкого, А. И. Гладышева и А. А. Шерышева. М., «Химия», 1966, с. 26—31.
30. Hyun K. S., Karam H. J., Trans Soc. Rheol., 1969, v. 13, № 3, p. 335—356.
31. Малкин А. Я., Виноградов Г. В., J. Polymer Sci., B, 1964, v. 2, № 7, p. 671—673.
32. Masuda T., Ohta Y., Onogi S., «ACS Polymer Preprints», 1971, v. 12, № 1, p. 346—353.
33. Виноградов Г. В. и др., J. Polymer Sci., A-2, 1970, v. 8, № 5, p. 657—678.
34. Андрианова Г. П. Доклад на конференции ИЮПАК по макромолекулам. Эбердин, Великобритания, сент. 1973; J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 1, p. 95—112.
35. Nielsen K. S., Polymer Eng. Sci., 1972, v. 12, N 6, p. 416—419.
36. Boyer R. F., Polymer Eng. Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 161—185.
37. Duda J. L., Vrentas J. S., Polymer Sci., A-2, 1968, v. 6, № 4, p. 675—685.
38. Currie J. A., Dole M., «ACS Polymer Preprints», 1968, v. 9, № 1, p. 814—
39. Yeh G. S. Y., J. Macromol. Sci., B, 1972, v. 6, № 3, p. 451—464; Pure Appl. Chem., 1972, v. 31, № 1—2, p. 65—89.
40. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, № 5, с. 1154—1167.
41. Малкин А. Я., Бережная Г. В., Виноградов Г. В., «Механика полимеров», 1972, № 5, с. 896—902.
42. Малкин А. Я., «Механика полимеров», 1971, № 3, с. 506—514.
43. Odani H., Nemoto N., Kurata M., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1972, v. 50, № 2, p. 117—133.
44. Малкин А. Я., «Механика полимеров», 1975, № 1, с. 173—187.
45. Mieras H. J. A. Доклад на конференции «Успехи реологии» Британского реологического общества. Глазго, сент. 1969.
46. Малкин А. Я., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 3, p. 335—340.
47. Stratton R. A., Butcher A. F., J. Polymer Sci., A-2, 1971, v. 9, № 9, p. 1703—1717.
48. Mieras H. J. A., van Rijn C. F. H., «Nature» (Engl.), 1968, v. 218, № 5144, p. 865—866.
49. Prest W. W., Porter R. S., Polymer J., 1973, v. 4, № 2, p. 154—162.
50. Tomas D. P., Hagan R. S., Polymer Eng. Sci., 1969, v. 9, № 3, p. 164—171.
51. Fujimoto T. e. a., «Macromolecules», 1970, v, 3, № 1. p. 57—64; «ACS Polymer Preprints», 1971, v. 12, № 1, p. 354—361.

Глава VI
ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА

Деформационные свойства полистирола в стеклообразном состоянии

До настоящего времени основное внимание уделялось изучению прочностных свойств стеклообразного полистирола, хотя проблема оценки предельных условий разрушения расплава не менее важна для технологии переработки полимеров, ибо этим определяются критические режимы ориентационной вытяжки, скорости деформации при течении и т. п. Тем не менее почти все известные результаты исследований предельных характеристик полистирола относятся к температурам, лежащим ниже области стеклования. При этом разрушению — разрыву образцов предшествуют более или менее значительные деформации, в ходе которых параллельно с их развитием в материале постепенно накапливаются повреждения, в конечном счете приводящие к разделению образца на части. Поэтому процессы накопления деформаций и приближения к предельному состоянию должны рассматриваться как параллельные и взаимосвязанные явления. Кроме того, во многих практически важных случаях предельное состояние изделия, допустимое условиями его эксплуатации, определяется не его разрушением, а деформационной устойчивостью, т. е. способностью выдерживать определенные нагрузки, не переходя через некоторый уровень деформаций.

Деформационные свойства полимеров исследуют при различных геометрических схемах нагружения. Наиболее распространенным вследствие простоты экспериментального оформления и наглядности интерпретации получаемых результатов является метод изучения механических характеристик в режиме одноосного растяжения при задании постоянной скорости движения одного конца образца и при фиксированном положении другого конца. В таком эксперименте измеряется зависимость усилия от изменения расстояния между концами растягиваемого образца, которая представляется в виде зависимости напряжения от относительной деформации. При обработке экспериментальных данных часто пользуются условным напряжением σ_0, представляющим собой отношение измеренного усилия к площади начального сечения образца. Если в ходе растяжения сечение образца изменяется равномерно, то нетрудно найти истинное напряжение σ, которое при больших деформациях значительно отличается от σ_0. Если же растяжение происходит неоднородно, например в некотором месте образуется шейка (суженный участок), то напряжение оказывается разным в различных сечениях образца.

При скорости растяжения V и длине образца l скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ в условиях однородного изменения сечения образца равна V/l и так как $l = l_0 + Vt$ (где l_0 — начальная длина образца), то $\dot{\varepsilon} = V/(l_0 + Vt)$, т. е. $\dot{\varepsilon}$ уменьшается по мере растяжения. Поэтому кинематические условия растяжения при больших деформациях оказываются неэквивалентными на разных стадиях растяжения. Более предпочтителен режим растяжения при $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, когда скорость растяжения возрастает, компенсируя увеличение длины образца по мере растяжения. Однако в действительности растяжение стеклообразных полимеров в области больших деформаций происходит несколько по-иному. А именно при критической деформации ε^* в некотором сечении образуется сужение, и дальнейшее растяжение образца происходит путем перехода полимера из исходного, слабо деформированного состояния в суженную часть образца — шейку, представляющую собой высокоориентированный материал. При этом все растяжение осуществляется путем резко локализованного в малом объеме перехода полимера из неориентированного в ориентированное состояние, связанного с очень высокой скоростью деформации, при сохранении постоянного напряжения σ^*.

Изменение размеров образца при растяжении характеризуется величиной деформации ε, определение которой достаточно просто и однозначно только, если приращение длины образца Δl мало по сравнению с начальным размером l_0. Тогда $\varepsilon = \Delta l/l_0$. Это определение под названием «инженерной меры деформации» используется и при больших деформациях, когда $(\Delta l/l_0)$ становится сравнимой с единицей. Однако часто пользуются иными мерами больших деформаций, представляющими собой те или иные функции от ε. Так, физический смысл имеет «логарифмическая» мера деформации $\varepsilon^H = \ln(l/l_0) = \ln(1 + \varepsilon)$, поскольку она характеризует деформацию, создаваемую по отношению к текущей длине образца, т. е. $d\varepsilon^H = dl/l$.

Эта мера деформации в отличие от ε обладает свойством аддитивности по отношению к последовательным операциям растяжения, т. е. число, выражающее сумму деформаций — от l_0 к l_1 и затем к l_2, одно и то же, независимо от того, осуществлялось ли деформирование сразу от l_0 до l_2 или ступенчато, через l_1. Действительно $\ln(l_2/l_0) = \ln(l_1/l_0) + \ln(l_2/l_1)$, или $\varepsilon^H_{1+2} = \varepsilon^H_1 + \varepsilon^H_2$. Инженерная мера деформации этим свойством не обладает, т.е. $\varepsilon_{1+2} \neq \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, так как $\frac{l_2 - l_0}{l_0} \neq \frac{l_1 - l_0}{l_0} + \frac{l_2 - l_1}{l_0 + l_1}$, поэтому использование ε^H для характеристики больших деформаций предпочтительнее, чем ε.

Деформационные свойства стеклообразных полистиролов на рис. VI. 1 представлены в виде схемы, отражающей два предельных случая их поведения при одноосном растяжении. Первый — линия Oab отражает способность полимера к развитию больших деформаций

и характеризуется термином «пластичность» материала; она проходит в области вынужденно-высокоэластического состояния полистирола. Второй — линия *Oc* — это модель хрупкого разрушения образца при малых деформациях. Точка *a* на кривой *Oab* отвечает так называемому пределу текучести, когда при деформации ε^* начинается образование шейки, происходящее при постоянном напряжении σ^*. Если прекратить растяжение в какой-либо точке на участке *ab*, то упругое восстановление произойдет только на малую величину ε^*. Это обстоятельство, а также сама форма кривой *Oab* дают формальное основание трактовать поведение материала, представляемое этой схемой, как упруго-пластическое, что объясняет частое использование для описания его таких терминов, как «предел текучести» (yield point, или yield stress), «пластические деформации», и предполагает трактовку участка *ab* на деформационной кривой, отвечающего развитию больших деформаций, как «течение» полимера. В действительности, употребляя эти термины, следует учитывать их условность, так как образование шейки, по своему физическому механизму представляющее собой переход из неориентированного в ориентированное состояние полимера, обусловлено полностью обратимыми («вынужденно-эластическими») деформациями.

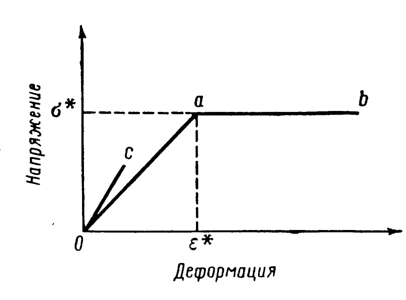


Рис. VI.1. Схема, иллюстрирующая зависимость напряжения от деформации при хрупком (0c) и вынужденном высокоэластическом (0*ab*) поведении стеклообразного полимера.

Развитие больших деформаций в стеклообразном полимере становится возможным тогда, когда при деформации ε^* вследствие растяжения, свободный объем увеличивается до размеров, обеспечивающих конформационную подвижность цепи, т. е. при деформации ε^* происходит вынужденный под воздействием внешней нагрузки переход в высокоэластическое состояние [1]. При снятии нагрузки на участке *ab* кривой *Oab* упругое восстановление произойти не может из-за того, что вследствие ориентационной вытяжки (перехода в ориентированное состояние) исчезает сегментальная подвижность макромолекул — их состояние «замораживается» в образовавшейся шейке.

При нагревании полимера подвижность цепей возрастает и при достижении температуры стеклования полностью реализуется потенциальная возможность высокоэластического восстановления. В зависимости от предыстории полимера полное восстановление происходит либо непосредственно при $T = T_g$, либо по мере возрастания сегментальной подвижности цепи совершается в некотором диапазоне температур, лежащем ниже T_g.

Таким образом, любая деформация полистирола в стеклообразном состоянии остается обратимой, и при этом она складывается из двух

составляющих — упругой, значение которой мало и не превышает ε^*, и вынужденной высокоэластической, которая внешне проявляется как пластическое течение, продолжающееся до значений ε порядка сотен процентов. Оба случая растяжения, схематично показанных на рис. VI.1, завершаются разрушением образца, которое наступает либо хрупко в точке *c* при $\varepsilon < \varepsilon^*$, либо после полного перехода полимера в ориентированное состояние (в шейку) в точке *b* после развития больших «пластических» деформаций.

Внешняя общность вынужденно-эластических деформаций полимеров и пластических деформаций поликристаллических низкомолекулярных тел, по-видимому, все же не вполне случайна, и здесь может быть установлен ряд аналогий, имеющих физическое основание. Действительно, в обоих случаях сопоставляемые явления носят критический характер и связаны с появлением молекулярной подвижности. Но в низкомолекулярных телах эта подвижность реализуется в течении, а в полимерах между твердым и текучим состояниями лежит специфическая область высокоэластического поведения, поэтому молекулярная подвижность выражается в развитии высокоэластических деформаций.

Таким образом, общим является то, что в критической точке (пределе вынужденной эластичности и пределе текучести) резко возрастает молекулярная подвижность, а различием — то, к чему это приводит. Общность критического состояния обусловливает возможность применения очень многих подходов и результатов, сложившихся и разработанных для расчета предела текучести, к анализу условий образования шейки в стеклообразных полимерах. Кроме того, резкая негомогенность деформаций при образовании шейки позволяет говорить о переносе целых структурных блоков — доменов, связанных проходными цепями. Тогда движение крупных структурных единиц представляет собой пластическое течение, а высокоэластичность деформаций в целом обеспечивается изменением конформаций проходных цепей, т. е. большие деформации развиваются как пластические, но при нагревании полимера выше T_g начинает сказываться высокоэластичность проходных цепей, которая не была заметна и никак не проявлялась в процессе развития шейки. Вследствие этого сам процесс развития шейки можно трактовать как аналог «пластического течения». Хотя такой механизм переноса относительно крупных структурных блоков в большей мере относится к кристаллизующимся полимерам, существование структуры в аморфных стеклообразных полимерах позволяет предположить, что и для них аналогия между образованием шейки и пластическим течением низкомолекулярных тел имеет смысл.

Действительная картина проявления деформационных свойств стеклообразного полистирола гораздо богаче, чем это представлено в виде крайних случаев на рис. VI.1, и включает не только появление максимума на деформационной кривой в области перехода в вынужденно-эластическое состояние и рост напряжений (вместо плато) в области квазипластического течения, но и множество промежуточных

вариантов и различных по форме соотношений между напряжениями и деформациями, как это видно из реальных экспериментальных данных, представленных на рис. VI.2 (по [2]).

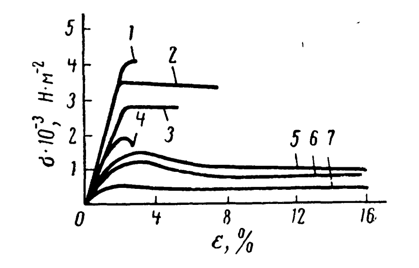


Рис. VI.2. Кривые растяжения полистирола при скорости деформации $\dot{\varepsilon} = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ c^{-1}:
1 — 20 °С; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 85; 5 — 90; 6 — 92; 7 — 95 °С.

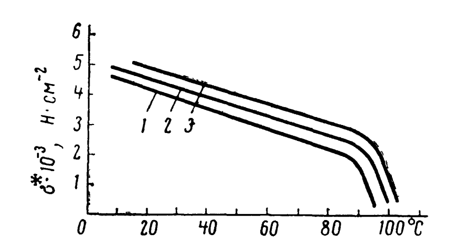


Рис. VI.3. Зависимость предела вынужденной высокоэластичности полистирола от температуры при различных скоростях деформации $\dot{\varepsilon}$:
1 — $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ c^{-1}; 2 — $5{,}3 \cdot 10^{-4}$; 3 — $5{,}3 \times 10^{-3}$ c^{-1}.

Рассмотрение многочисленных деформационных кривых позволяет сформулировать следующие общие закономерности проявления механических свойств застеклованного полистирола. В области малых деформаций материал ведет себя подобно идеально упругому телу, модуль упругости которого слабо возрастает при понижении температуры. В некоторой критической точке, называемой «пределом вынужденной эластичности» или условно «пределом текучести» и характеризуемой критическими значениями деформации ε^* и напряжения σ^*, податливость материала резко возрастает (до 10^3 раз), и в нем развиваются вынужденно-высокоэластические деформации, если только образец не разрушается до достижения точки ε^*. Значения критических параметров зависят от температуры и скорости деформации, как это показано для σ^* (на рис. VI.3 (по [2]). Из рисунка видно, что для полистирола существуют два участка зависимости σ^* от температуры, хотя обычно для различных полимеров вся зависимость σ^* (T) вплоть до температуры стеклования T_g представляется одной кривой без изломов.

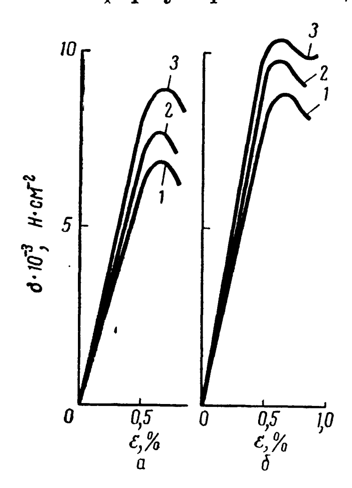


Рис. VI.4. Деформационные кривые, полученные в условиях одноосного сжатия полистирола при 295 К (*а*) и 275 К (*б*), осуществляемого при различных скоростях деформации $\dot{\varepsilon}$:
1 — $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ c^{-1}; 2 — $31 \cdot 10^{-4}$; 3 — $120 \cdot 10^{-4}$ c^{-1}.

Влияние кинетического фактора на деформационные свойства полистирола отчетливо проявляется при любых видах напряженного

состояния. Это иллюстрируется рис. VI.4 (по [3]), представляющим экспериментальные данные, которые получены при сжатии образцов полистирола с разными скоростями при разных температурах. Здесь также видно существование зависимостей начального модуля упругости и критических параметров, отвечающих максимумам деформационных кривых, от режима нагружения полистирола.

Характер зависимости σ^* $(T, \dot{\varepsilon})$ может быть объяснен, исходя из представления о деформации полимера как о проявлении его вязкоупругих свойств и из того, что время релаксации зависит от напряжения. При этом предел вынужденной высокоэластичности

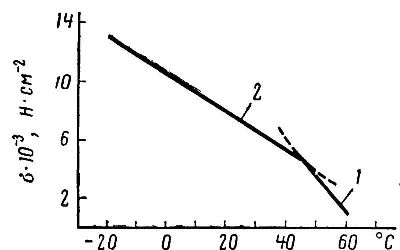


Рис. VI.5. Температурные зависимости предела вынужденной высокоэластичности (*1*) и хрупкой прочности (*2*) полистирола, измеренные при сжатии.

понимается как точка, в которой $d\sigma/dt = 0$. Для простейших аналитических выражений, отражающих эти предположения, которые заключаются в том, что вязкоупругие свойства материала характеризуются максвелловской моделью, а ускорение релаксации под действием растягивающего напряжения происходит по экспоненциальному закону, вычисления приводят [2] к следующей форме функции σ^* $(T, \dot{\varepsilon})$:

$$\sigma = A - Tm \ln (\sigma^*/B\dot{\varepsilon}) \qquad \text{(VI.1)}$$

где A, B, m — константы, связанные с характеристиками материала и режима растяжения.

Если воспользоваться выражением для зависимости времени релаксации от напряжения, следующими из теории Эйринга, которая часто применяется различными авторами, то зависимость σ^* от T и $\dot{\varepsilon}$ получается [2] несколько иного вида, а именно

$$\sigma^* = A - Tm \ln (1/B\dot{\varepsilon}) \qquad \text{(VI.2)}$$

Обе эти формулы качественно правильно передают основные особенности функции σ^* $(\dot{\varepsilon}, T)$: линейное возрастание σ^* с понижением температуры и логарифмическое — в зависимости от $\dot{\varepsilon}$.

При низких температурах предел вынужденной эластичности не достигается, так как полимер хрупко разрушается при $\varepsilon < \varepsilon^*$. Переход от одного вида поведения к другому устанавливается из совместного рассмотрения температурных зависимостей σ^* и предела хрупкого разрушения σ_x. Соответствующие данные для полистирола представлены на рис. VI.5 (по [2]). Из них видно, что существует температура, называемая температурой хрупкости T_x, в которой

$\sigma^* = \sigma_x$. При $T < T_x$ полимер разрушается хрупко, без образования шейки, при малых деформациях. Положение T_x существенно зависит от скорости деформации и, по-видимому, от геометрической схемы нагружения (сжатие или растяжение).

Уместно также указать, что можно видеть аналогию между положением T_x на температурной оси и областью β-перехода в полистироле. Эта аналогия связана с физическим смыслом сопоставляемых явлений; появление молекулярной подвижности в области β-релаксации обусловливает принципиальную возможность увеличения свободного объема при деформировании, а достижение критической величины свободного объема — развитие вынужденно-эластических деформаций.

Механизм разрушения полистирола

Разрушение полимерных материалов представляет собой сложный комплекс явлений, который, подобно другим их свойствам, развивается как кинетический процесс, а его скорость определяется соотношением масштабов внешних факторов (температуры, напряжений и т. п.) и внутренних параметров, зависящих от характеристик молекулярных движений. Теоретические оценки прочности основываются на расчете работы разъединения среды по некоторому сечению, связь через которое до разрыва осуществлялась молекулярными силами. Чрезвычайно завышенные оценки разрушающего напряжения, получаемые при таком подходе, приводят к выводу о резкой неоднородности свойств материала в каждом сечении, вследствие чего следует полагать, что процесс разрушения начинается в области, в которой сочетаются локальные перенапряжения с ослабленностью молекулярных взаимодействий. Будет ли развиваться этот процесс дальше или закончится в данном месте на образовании микроразрыва, зависит от структуры полимера в целом. В первом случае процесс распространения микроразрыва приведет к формированию единой магистральной трещины, которая в конце концов разделит образец на части; во втором — будет образовываться большое число микроразрывов.

Структурная неоднородность присуща всем реальным телам и очень резко сказывается на многих проявлениях механических свойств полимерных материалов. Однако это качественное суждение чрезвычайно трудно интерпретировать количественно из-за существования многих уровней структурной организации макромолекул и возникновения большого числа разнородных пространственно взаимосвязанных элементов, шкала размеров которых варьируется от десятков ангстрем до нескольких миллиметров.

Тем не менее для частично-кристаллических (или, что то же самое, аморфно-кристаллических) полимеров в настоящее время разработано большое число прямых экспериментальных методов, которые позволяют исследовать основные структурные уровни пространственной организации этих материалов и дать некоторые количественные оценки таких интегральных показателей их строения, как «степень кристалличности», ориентация аморфной и кристаллической составляющих и т. п. Особенно детально развиты методы изучения структуры высокоориентированных частично-кристаллических полимеров, образованных фибриллами большой сравнительно с их поперечным размером длины. Такая одномерность структуры позволила предложить простую модель (Хоземанн), согласно которой фибрилла образуется путем последовательного чередования высокоупорядоченных кристаллических областей и значительно менее упорядоченных аморфных областей. Плотность макромолекул в последних из-за их дефектности ниже, чем в кристалле, вследствие чего силы, действующие в аморфных прослойках на каждую макромолекулу, выше, чем в среднем по сечению. Поэтому аморфные прослойки, образованные проходными цепями, которые соединяют высокоупорядоченные блоки, оказываются слабыми местами и именно в них возникают разрывы, приводящие к разрушению полимера в целом [4].

Исследование процесса разрушения вплоть до недавнего времени проводилось преимущественно на феноменологическом уровне на основе измерений чисто механических показателей. Однако в настоящее время для изучения различных стадий разрушения, начиная от элементарных актов нагружения и разрыва отдельных химических связей и вплоть до конечных стадий раскрытия трещины, все более широко применяются разнообразные прямые физические методы. Среди них важное значение имеет инфракрасная спектроскопия образцов, находящихся под нагрузкой, измерение концентрации свободных радикалов, образующихся в ходе деформирования полимера, масс-спектрометрия продуктов распада, рентгеновская дифракция как под большими, так и под малыми углами, дифракция поляризованного света, электронная микроскопия в различных вариантах, включая сканирование поверхности образца или поверхности разрушения, а также ряд других физических методов. Их сочетание с традиционными механическими измерениями позволяет получать качественно новую информацию о механизме разрушения полимеров.

Для аморфных полимеров, типичным представителем которых является атактический полистирол, значительно большая неопределенность и неоднозначность интерпретации результатов прямых структурных исследований по сравнению с кристаллизующимися полимерами приводит к тому, что здесь оказываются возможными только очень приблизительные и гипотетические предположения об их строении. На основании различных соображений можно полагать, что для аморфных полимеров сохраняют свое значение два структурных элемента, определяющие многие свойства кристаллических высокомолекулярных соединений. Это — домен как простейший устойчивый структурный элемент, имеющий более или менее четко выраженные границы и построенный из макромолекул в складчатой конформации, и проходные цепи, соединяющие домены в единую пространственную конструкцию (модель Йея [5]). Высказывается также предположение, что первичные домены, подобно тому, как это

происходит в кристаллических полимерах, образуют высшие, более сложные структурные формы [6].

Наличие в структуре аморфных полимеров доменов и разреженных областей приводит к эффекту концентраций напряжений и возникновению субмикроскопических полостей (или микроразрывов), с которых начинается разрушение материала. Начальная стадия образования субмикротрещин представляет собой, по-видимому, лишь еще большее локальное разрежение материала в ослабленных областях; оно постепенно становится столь значительным, что его удается обнаруживать прямыми методами (рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами). По-видимому, невозможно однозначно установить момент (или величину деформации), после которого структурные изменения приобретают необратимый характер. Действительно, при относительно небольшой длительности действия нагрузки после снятия напряжения внешняя картина, свидетельствующая о наличии микротрещин, исчезает. Но этот эффект во многих случаях мнимый, так как повторное нагружение показывает существенное изменение свойств материала, обусловленное первичным деформированием, так что при «отдыхе» происходит не «залечивание» микротрещин, а лишь смыкание границ образовавшихся полостей без зарастания щели между ними и тем самым без исчезновения разрыва сплошности [7].

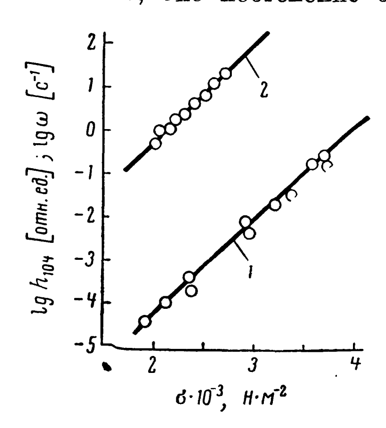


Рис. VI.6. Сопоставление скорости выхода летучих продуктов с массой 104 (h_{104}) (*1*) со скоростью ω механического разрушения (*2*) для полистирола.

Наиболее очевидной причиной необратимости образования микротрещин при растяжении полимеров является происходящий параллельно с разрежением химический разрыв макромолекулярных цепей, как это было показано работами Журкова и его школы, в которых наблюдались изменения ИК-спектра при разрушении, анализировались спектры ЭПР, снимались масс-спектры низкомолекулярных продуктов деструкции полимеров. Пример применения последнего метода наблюдения за разрушением полистирола показан на рис. VI.6 (по [8]), из которого видна прямая корреляция между выходом летучих продуктов (h_{104}), возрастающим экспоненциально с повышением напряжения, и увеличением скорости механического разрушения (ω), обусловливающим снижение долговечности (см. ниже) полимера. Отсюда следует, что снижение прочности полистирола действительно связано непосредственно с разрывом химических связей при локальных разрушениях, приводящих к росту трещин.

Разрушение и разрыв цепей приводят к образованию субмикроскопических полостей — субмикротрещин, т. е. нарушений сплошности, характеризуемых размерами от десятков до тысяч ангстрем. Для полистирола типично образование таких субмикротрещин сферической или неправильной формы размером около 90—115 Å. Число таких полостей в сечении может достигать значений порядка 10^{12}—10^{17} см$^{-2}$ [4], а обусловленная ими пористость составлять около 170 м^2 в 1 см^3 объема материала, причем содержание полимера в таких пористых областях 40—60% [9]. Образовавшиеся полости в значительной степени сообщаются между собой, что способствует резкому возрастанию проницаемости материала по отношению к газам и низкомолекулярным жидкостям. Типичная структура области, в которой образовались трещины, показана на рис. VI.7, из него видно, что эта область представляет собой разрыв в сплошной среде, пронизанной макромолекулярными пучками, или можно сказать наоборот: макромолекулярную сетку, содержащую большое количество пустот.

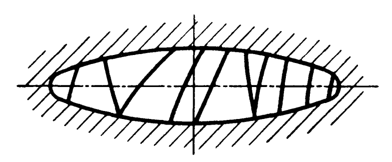


Рис. VI.7. Схематическое изображение образовавшейся в сплошном материале микротрещины, пронизанной тяжами.

Возможность образования пористой структуры субмикротрещин тесно связана с существованием флуктуационной сетки зацеплений в полимерах, поскольку элементы структуры в аморфном полимере могут соединяться между собой проходными цепями только, если длина макромолекул достаточно велика. Прямые количественные подтверждения этого положения были получены в опытах, проведенных на примере серии образцов полистирола различного молекулярного веса с узкими МВР [10]. При растяжении тонких пленок деформация развивается резко неоднородно с формированием начальных дефектов размером порядка 200 Å, которые, сливаясь, образуют субмикротрещины в направлении, перпендикулярном оси ориентации. Микротрещины, возникающие в низкомолекулярных образцах, вполне подобны обычным макроскопическим разрывам и представляют собой просто пустоты. Но субмикротрещины, образовавшиеся в высокомолекулярных образцах, выглядят совершенно по-иному, и электронно-микроскопическая картина субмикротрещины оказывается аналогичной схеме, показанной на рис. VI.7. Образование субмикротрещины, пересеченной фибриллизованным материалом, происходит при переходе к молекулярным весам порядка $4 \cdot 10^4$, что хорошо согласуется с характерными значениями молекулярных весов, при которых появляется сетка зацеплений макромолекул в полистироле.

Микротрещины, образующиеся при растяжении пленок, листов и подобных им деталей, формируют весьма густую сетку, лишающую образец прозрачности и придающую материалу «блеск». Такие дефекты, размер которых соизмерим с длиной волны видимого света, часто называют трещинами «серебра» (или волосяными трещинами), а их структура вполне отражается моделью, показанной на рис. IV.7.

Хотя цитируемые данные работы [10] получены при исследовании деформаций очень тонких пленок, практически таким же строением обладают трещины серебра, образующиеся в блочных образцах; единственное различие можно увидеть в размере фибрилл, поскольку в пленке обнаруживаются фибриллы размером до 0,01 мкм, в то время как более типичным как для пленок, так и блочных образцов являются фибриллы размером около 0,025—0,050 мкм [11].

Уменьшение модуля и возрастание деформируемости стеклообразного полистирола макроскопически проявляется в форме развития

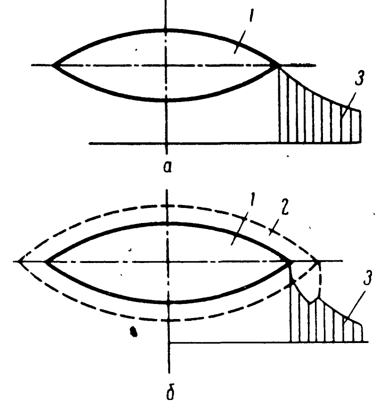


Рис. VI.8. Изменение профиля напряжений (*3*) вблизи вершины разрыва — трещины (*1*) из-за образования вокруг нее области микротрещин (*2*):

а — полость в хрупкой среде; *б* — полость, окруженная микротрещинами.

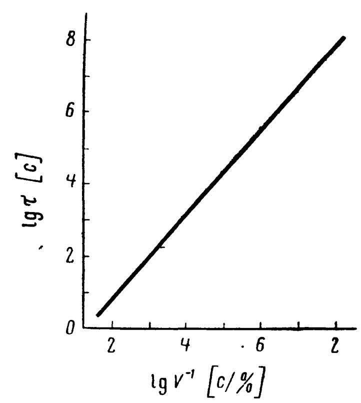


Рис. VI.9. Корреляция между долговечностью τ и скоростью ползучести *V* полистирола при 20 °С.

вынужденно-высокоэластических деформаций, так как распространение микротрещин, в сущности, представляет собой своеобразный локализованный переход через предел текучести. Из-за снижения модуля напряжения в наиболее опасных местах (у вершин растущего разрыва) релаксируют. Тесная связь между образованием субмикротрещин и релаксационными свойствами полистирола подтверждается результатами измерений зависимости скорости распространения трещин от температуры. Энергия активации этого явления (153 кДж/моль) оказывается равной энергии активации β-релаксационного процесса, наблюдаемого ниже температуры стеклования, так что механизм β-релаксации может трактоваться как образование субмикротрещин [12].

Процессы релаксации, происходящие при образовании субмикротрещин вокруг растущего разрыва, приводят к перераспределению напряжений по сравнению с ожидаемым для упругой среды (рис. VI.8, по [13]). Это способствует снижению вероятности нарушения связей в вершине растущего разрыва — макротрещины (crack), вследствие чего уменьшается опасность его распространения в материале.

Формирование микротрещин и связанное с этим появление пористости и уменьшение жесткости (модуля упругости) полимера приводит к ряду последствий, определяющих поведение материала в целом. Важнейшим из них является появление способности стеклообразного полимера к большим степеням растяжения при сохранении его целостности, поддерживаемой системой проходных макромолекул, и способности выдерживать внешнюю нагрузку. Поэтому образование микротрещин тесно связано с ползучестью полистирола, находящегося под напряжением, и с его способностью выдерживать нагрузку в течение определенного времени («долговечностью» τ). Отсюда следует принципиальная корреляция между этими явлениями. Иллюстрацией служит рис. VI.9 (по [14]), на котором сопоставлена долговечность τ и скорость ползучести V полистирола при 20 °С, отвечающие различным нагрузкам. Аналитически связь между τ и V выражается формулой $\tau V^m = \text{const}$. Значение показателя степени m для полистирола составляет 1,18, т. е. напряжение поразному влияет на скорость развития деформаций и скорость накопления повреждений [14]. Существование корреляции между τ и V позволяет говорить о соответствии процессов, обусловливающих ползучесть и долговечность полимерных материалов. Однако отсюда еще нельзя сделать вывод о том, какой из этих процессов является лидирующим, равно как и утверждать, что развитие деформаций и исчерпание долговечности во всех случаях вызываются одними и теми же молекулярными механизмами. Существенным различием сопоставляемых процессов является то, что снижение способности выдерживать внешнюю нагрузку связано с необратимыми изменениями структуры материала, в то время как накопление деформаций при ползучести обратимо, по крайней мере, в принципе.

Макрокинетика развития деформаций и исчерпания долговечности обусловлена протеканием во времени процесса распространения трещин как первичной стадии разрушения полимера. Скорость продвижения фронта образующихся микротрещин, как общее правило, понижается со временем при заданной нагрузке. Если напряжения невелики, то рост микротрещин ограничивается некоторой длиной; при больших напряжениях распространение микротрещин происходит непрерывно до разрушения образца со скоростью тем большей, чем выше нагрузка [15]. Зависимость пути распространения трещины x от времени t обычно описывается степенной формулой $x \sim t^n$, где значение показателя зависит от природы полимера. Аналогичным образом во времени происходит и распространение полос сдвига при сжатии полистирола, причем скорость продвижения пакета таких полос по образцу зависит от сжимающего напряжения экспоненциально [16].

Микротрещины при растяжении аморфного полимера распространяются перпендикулярно направлению ориентации. Если в образце имелся разрыв, нормальный к оси растяжения, то формирующиеся вокруг него микротрещины также развиваются перпендикулярно линии действия растягивающего напряжения [15]. При другом виде

напряженного состояния — одноосном сжатии или же при переориентации предварительно растянутого образца развитие микротрещин в критической точке, отвечающей достижению предела вынужденной высокоэластичности полимера, проявляется в возникновении так называемых деформационных полос (bands), переходящих в трещины [17]. Эти линии внешне подобны линиям Чернова — Людерса, которые описаны для случая достижения предела текучести мягких сталей. Направление распространения деформационных полос близко к линиям действия максимальных касательных напряжений, т. е. оно составляет приблизительно 45° к оси образца [3, 18]. В действительности точное значение угла между деформационными полосами и нормалью к линии сжатия составляет 52° [3], что связано с влиянием гидростатического давления на критическое напряжение перехода через предел вынужденной высокоэластичности (см. раздел 4 настоящей главы).

Механизм образования и распространения деформационных полос обычно связывают со скольжением, точнее, относительным смещением структурных элементов друг относительно друга, подобно скольжению кристаллитов в поликристаллических телах, или отдельных блоков в кристалле по кристаллографическим плоскостям.

Образование большого числа микротрещин со всем комплексом сопутствующих процессов представляет собой стадию скрытого разрушения, в ходе которого структура материала претерпевает необратимые изменения. Эти изменения в конечном счете приводят к достижению критического состояния, выражающегося либо в переходе через предел текучести с резким возрастанием податливости материала, либо в развитии магистральной трещины — разрыва, перерезающего образец. При этом образование микротрещин отнюдь не эквивалентно разрушению материала. Даже если микротрещины пронизали весь образец, это еще не означает, что прочность или способность материала длительное время сопротивляться внешней нагрузке катастрофически снизились. Через каждую микротрещину может передаваться нагрузка, и прочность понижается лишь настолько, насколько уменьшается реальное работающее сечение образца, практически не более чем в 2 раза.

Детальные особенности перехода от микро- к макроразрыву остаются пока невыясненными, так что могут быть предложены различные модельные механизмы этого явления, как-то: развитие одного из микродефектов в макротрещину, взаимодействие различных близко расположенных микротрещин при критической их концентрации и т. п. Так, вполне реалистической представляется модель, согласно которой макроразрушение обусловлено кооперативным процессом, состоящим в том, что при разрушении микроскопических элементов структуры в теле возникают перенапряжения, вследствие чего повышается вероятность разрушения элементов, соседствующих с ранее образовавшимся дефектом [19].

Ценным экспериментальным приемом, позволяющим судить о характере разрастания микродефектов и возникновении макротрещины, взаимодействии одновременно существующих очагов разрушения и т. п. является рассмотрение поверхностей разрыва образцов, на которых можно видеть богатую картину линий различной геометрической формы. Анализ этой картины дает полезную, но в настоящее время в основном качественную информацию по поводу конечных стадий разрушения полимеров. Наиболее подробно относящиеся к этой теме вопросы разбираются в монографии [20]; здесь на них останавливаться более детально нецелесообразно, так как доминирующая часть экспериментальных данных получена не для полистирола. Лишь в последнее время это направление исследований начало захватывать и полистирол [21].

Образование макроразрыва связано с двумя явлениями — деформированием упругой среды, вследствие чего в ней запасается потенциальная энергия U, и образованием новой свободной поверхности, энергия единицы площади которой равна γ. Для полистирола, как и для других стеклообразных полимеров, γ по порядку величины близко к $5 \cdot 10^{-3}$ Н·см/см². Еще в 1921 г. Гриффит высказал предположение, что причиной раскрытия трещины является накопление критической энергии. Такая термодинамическая трактовка сводит причину разрушения к энергетической «выгодности» образования новой поверхности; условие равновесного распространения трещины записывается как

$$\frac{\partial U}{\partial l} + \frac{\partial S}{\partial l} = 0$$

Таким образом, изменение поверхностной энергии dS при увеличении длины трещины на величину dl должно равняться изменению упругой энергии. Расшифровка этого условия приводит к следующему соотношению (формуле Гриффита) между «пределом прочности» σ_b, т. е. напряжением, при достижении которого становится энергетически выгодным развитие разрыва, и характерной длиной образовавшейся трещины l:

$$\sigma_b = (4E\gamma/\pi l)^{0,5} \quad \text{(VI.3)}$$

Эта формула отвечает хрупкому разрыву, осуществляющемуся мгновенно в идеально упругой среде по достижению критического напряжения. Измерения показали [22], что σ_b действительно пропорционально $l^{0,5}$, но формула (VI.3) выполняется, если принять, что для полистирола $\gamma = 17 \pm 0,6$ Н·см/см² (по [23] $\gamma \approx 4$ Н·см/см² и несколько убывает с повышением температуры, причем вблизи 50 °С наблюдается минимум значения γ, что может быть связано с β-релаксационным процессом). Полученные экспериментально значения параметра γ примерно на три десятичных порядка выше, чем теоретически предельные значения γ. Причины этого факта довольно очевидны, поскольку рассмотренный выше механизм разрушения не отвечает идеализированной равновесной схеме разрушения Гриффита Отличие состоит прежде всего в образовании вокруг растущей трещины области, насыщенной микротрещинами, в которой развиваются

вынужденные высокоэластические деформации и происходит ориентация макромолекул. Это приводит к квазипластическим деформациям, на которые затрачивается основная доля работы внешних сил. Другими словами, хрупкий стеклообразный полимер при его разрушении нельзя рассматривать как упругое тело. Даже если макроскопические предельные деформации очень малы, все равно в области разрыва развиваются локальные большие деформации. Поэтому значение γ в формуле (VI.3), получаемое экспериментально, оказывается не термодинамической характеристикой свободной поверхности, а эффективной мерой диссипации энергии при образовании микротрещин.

Положение здесь, в сущности, совершенно такое же, как и наблюдаемое при разрастании трещин в металлах, где получаемые значения γ оказываются существенно большими, чем предсказываемые теоретически. Этот эффект Орован объяснял пластическими деформациями стали. Совершенно аналогичное объяснение дается для стеклообразных полимеров с очевидной заменой перехода в пластическое состояние для стали достижением предела вынужденной высокоэластичности (квазипластичности) для полимера.

Важным ограничением термодинамической модели разрушения является также представление о критическом характере этого акта, в то время как образование трещин носит кинетический характер и связано с протекающим во времени флуктуационным разрывом связей в вершине растущей трещины; роль напряжения здесь сводится к изменению вероятности отдельных актов разрывов.

Несмотря на указанные принципиальные трудности термодинамического подхода к анализу критических условий разрушения материала, он сохраняет свое значение для идеально упругих тел, где методами теории упругости может быть вычислено распределение напряжений в области вокруг растущей трещины любой конфигурации. Важным результатом таких расчетов является вывод о том, что в общем случае максимальное напряжение σ_m пропорционально $l^{-1/2}$, т. е. $\sigma_m \to \infty$ при $l \to 0$. Этот результат не следует понимать буквально, ибо напряжения не могут быть неограниченно большими. Противоречие легко устраняется, если учесть, что теория упругости не может применяться к очень малым расстояниям (например, порядка атомных размеров), и поэтому особенности при $l \to 0$ не следует придавать реальный физический смысл. Более того, рост напряжений при малых l (вблизи вершины трещины) неизбежно приводит к переходу полимера в вынужденно-высокоэластическое состояние, что ограничивает возможности применения модели развития трещины в упругой среде для реальных процессов разрушения.

Если же не интересоваться детальным распределением напряжений вблизи вершины растущей трещины, считая, что теория упругости без введения каких-либо дополнительных условий не может правильно предсказать это распределение, то оценка критического состояния тем не менее дается на основании интегральных энергетических соображений (Ирвин, 1957—1958 гг.). Так, зная распределение напряжений (включая и особенность у вершины трещины), можно вычислить потенциальную энергию деформирования U. Далее, воспользовавшись основной идеей теории Гриффита о том, что на образование новой поверхности затрачивается энергия 2γ, можно сформулировать критическое условие раскрытия трещины как равенство (по Гриффиту — Ирвину):

$$\frac{\partial U}{\partial} = 2\gamma$$

Здесь существенно использование величины энергии, затрачиваемой на раскрытие трещины γ, как независимой характеристики материала, несводимой к параметрам, определяющим его упругие свойства. Этому равенству может быть придан конкретный вид, если задана геометрическая форма трещины, что позволяет рассчитать распределение напряжений и функцию U и количественно сформулировать энергетический критерий разрушения. В общем случае он может быть записан через критическое напряжение σ^*, которое пропорционально $(E\gamma)^{0.5}$, а коэффициент пропорциональности, выражающийся через геометрические характеристики конкретной задачи, отражает эффективную концентрацию напряжений у вершины растущей трещины.

Таким образом, энергетический критерий Гриффита — Ирвина представляется через величину допустимого напряжения и учитывает эффект концентрации напряжений, позволяя обойти формальную трудность, связанную с существованием особенности распределения напряжений в вершине трещины.

Решение вопроса об «истинном» распределении напряжений вблизи вершины трещины связано с наложением дополнительных условий на модель среды. Так, в модели идеально упругого тела эти напряжения всегда неограниченно велики. Привлекая дополнительную гипотезу о наличии сил взаимодействия — «сцепления» между краями образующейся трещины в малой области вблизи ее вершины, можно избежать неограниченности напряжений и получить распределение с конечными значениями компонент напряжений и деформаций во всех точках [24], а введение гипотезы о том, что связи, обусловливающие силы сцепления, разрушаются по законам химической кинетики [25], позволяет описать эффект долговременной прочности и объяснить природу немгновенности разрушения твердых тел.

Модель, в которой вводятся дополнительные силы сцепления вблизи вершины растущей трещины, однако, не обязательна, если рассматривается только вопрос о прочности (условии распространения трещины) тела на основании критерия Гриффита — Ирвина и не затрагивается проблема вычисления «истинных» напряжений непосредственно вблизи вершины трещины [26]. Впрочем, построение правильной силовой картины (т. е. поля напряжений) и энергетического критерия (т. е. физически обоснованной оценки γ) применительно к полимерным телам, в частности к стеклообразному

полистиролу, не может ограничиваться рассмотрением деформаций в идеальноупругом теле и обязательно требует учета образования области квазипластических (вынужденно-эластических) деформаций, что приводит к существенному перераспределению напряжений (см. рис. VI.8). В этом случае целесообразно введение дополнительных сил сцепления, действующих между краями образующейся трещины, т. е. отказ от модели полимера как идеально упругого тела (введение сил сцепления является возможным способом учета возникновения пластической зоны [27]).

Долговечность полистирола

Исследование механизма образования и распространения разрыва в полистироле, как и в других полимерах, показало, что этот процесс происходит во времени, приводя к постепенному изменению структуры, накоплению повреждений и исчерпанию способности образца выдерживать приложенную внешнюю нагрузку. Скорость

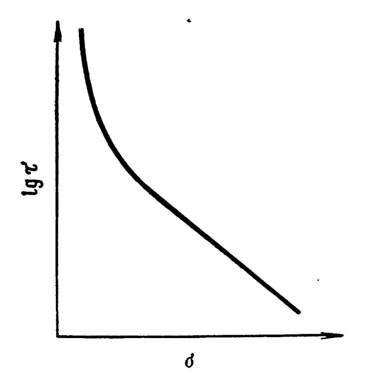


Рис. VI.10. **Общий характер зависимости долговечности от напряжения для различных материалов.**

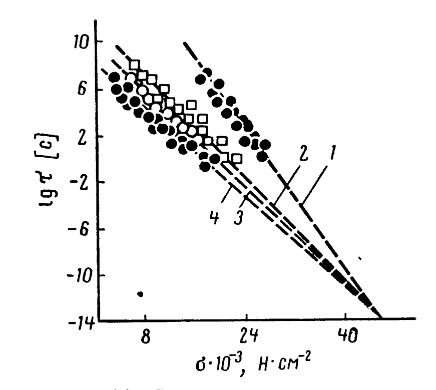


Рис. VI.11. Долговечность полистирола при различных напряжениях и температурах (данные получены для волокон толщиной 6—10 мкм):
1 — 25 °С; *2* — 18; *3* — 40; *4* — 60 °С.

всех этих явлений тем больше, чем выше уровень напряжений. Такой кинетический характер разрушения полимеров тесно связан с общей концепцией долговечности как зависимости времени τ, в течение которого материал выдерживает постоянное приложенное напряжение σ, от σ. Существование зависимости $\tau(\sigma)$ показывает, что явление разрушения не носит критического характера и не связано с достижением какого-либо значения «предела прочности», поскольку образец может разрываться при различных напряжениях.

Общий характер зависимости $\tau(\sigma)$ показан на рис. VI.10 в полулогарифмическом масштабе. Из этой схемы следует, что при очень низких напряжениях трудно ожидать разрушения образца в реальной временной шкале из-за очень резкого, практически неограниченного возрастания долговечности. Однако в очень широком диапазоне значений σ зависимость $\tau(\sigma)$ оказывается экспоненциальной: $\lg \tau \sim -\sigma$ — и явным образом проявляется в удобном для наблюдений и важном для приложений интервале напряжений, приводя к изменению долговечности на несколько десятичных порядков — от многих суток до долей секунды.

Конкретные зависимости $\tau(\sigma)$ для полистирола, измеренные при нескольких температурах, представлены на рис. VI.11 (по [28]). Для интерпретации физического смысла полученных результатов важны следующие детали представленных экспериментальных данных: при экстраполяции все зависимости $\tau(\sigma)$, построенные при разных температурах, сходятся в одной точке — полюсе, для которого значение $\tau = \tau_0$ составляет около 10^{-13} с.* Зависимость $\tau(\sigma)$ аналитически может быть представлена в форме

$$\tau = \tau_0 \exp\left[U(\sigma)/RT\right] \quad \text{(VI.4)}$$

где величина U, постоянная для любых температур, выражается в функции напряжения σ линейной зависимостью вида

$$U = U_0 - \gamma\sigma \quad \text{(VI.5)}$$

Это следует из представления экспериментальных данных о долговечности в координатах $RT \ln(\tau/\tau_0)$ — σ, что также позволяет количественно определить значения констант U_0 и γ.

Для того чтобы составить конкретное представление о влиянии напряжения на долговечность полистирола при одноосном растяжении, можно записать (VI.4) для изотермических условий в форме

$$\tau = A \exp(-\alpha\sigma) \quad \text{(VI.6)}$$

Значения констант в этой формуле, относящиеся к комнатной температуре, составляют [20, с. 201]: $A = 3{,}1$ с, $\alpha = 6{,}4 \cdot 10^4$ см²/Н.

Физический смысл общего соотношения (VI.4) вытекает из его тождественности выражению для среднего промежутка времени между двумя последовательными тепловыми флуктуациями, в результате которых атом приобретает кинетическую энергию U, причем предэкспоненциальный множитель τ_0 по порядку величины совпадает со средним периодом тепловых колебаний атомов в конденсированных

---

* На практике положение полюса может быть смещено по отношению к точке, в которой $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, т. е. прямые сходятся в одну точку с иным значением τ_0. Было высказано предположение [28], что этот эффект связан с развитием вторичных свободнорадикальных реакций, усложняющих наблюдаемую кинетику деструкции и механического разрушения полимеров. Данные о долговечности при смещенном положении полюса формально могут быть описаны различными способами, в частности формулой вида

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n}\right)\right]$$

являющейся обобщением соотношения (VI.4), где T_n — новая константа материала.

телах. Отсюда, согласно представлениям Журкова и его школы, следует, что исчерпание долговечности связано с тем, что вследствие тепловых флуктуаций, к которым прибавляется работа внешних сил, атомы накапливают кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциальных барьеров межатомных взаимодействий и возникновения разрывов связей. Поэтому величине U придается смысл энергии активации процесса разрушения. Для полистирола $U_0 \approx 140$ кДж/моль, что практически совпадает с энергией активации его термодеструкции, равной [4] 146 кДж/моль. Это же значение энергии активации характеризует процесс развития микротрещин и область β-релаксации в полистироле (см. выше), что указывает на генетическую связь между всеми перечисленными явлениями. Можно полагать, что лидирующим процессом является механодеструкция, приводящая к разрежению материала и образованию микротрещин, а это, в свою очередь, способствует, с одной стороны, релаксации перенапряжений, а с другой, приводит к снижению способности материала сопротивляться внешней нагрузке.

Согласно рассматриваемой термофлуктуационной концепции кинетической прочности твердых тел роль приложенного напряжения двояка: оно снижает энергию активации процесса разрушения, увеличивая вероятность распада связей при тех же флуктуациях, и понижает вероятность обратного процесса рекомбинации разрушенных связей.

Относительная роль термофлуктуационных явлений и работы внешних сил в процессе разрушения связана количественно с коэффициентом γ в формуле (VI.5). Его величина в отличие от параметров τ_0 и U_0, имеющих универсальное значение, зависит от предыстории образца и характеризует эффективность влияния напряжения на происходящие при разрушении молекулярные явления. Поэтому физический смысл этого коэффициента связывают [4] с локальными перенапряжениями, возникающими вследствие неоднородности структуры материала: чем сильнее выражена гетерогенность, тем больше коэффициент концентрации напряжений q и тем большую роль играют одни и те же внешние напряжения, оцениваемые по их среднему значению. Связь между γ и q устанавливается, исходя из допущения о том, что элементарный акт разрушения при $q = 1$, когда достигается теоретически предельная прочность идеально гомогенного тела, совершается в пределах активационного объема v_a, близкого к объему, занимаемому в конденсированном теле одним атомом, т. е. $v_a \approx 2 \cdot 10^{-23}$ см³. Отсюда следует, что $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-23} \cdot q$. Оценки значений q для реальных случаев показывают, что коэффициенты перенапряжений могут изменяться в довольно широких пределах, отражая существенное влияние термомеханической предыстории на микрогетерогенность полимерных материалов и, следовательно, возможности использования этого фактора для регулирования их прочностных свойств.

Перенапряжения при нагружении, определяющие долговечность полимера, зависят не только от их исходной структуры, но и от внешних условий работы образца. Важнейшими из них является среда, как общее правило, активно влияющая на характеристики нагруженного материала. При этом из-за различий взаимодействия растворителя с фракциями разного молекулярного веса долговечность, измеряемая в активной среде, оказывается существенно зависящей как от молекулярного веса, так и от МВР полистирола (рис. VI.12, по [29]).

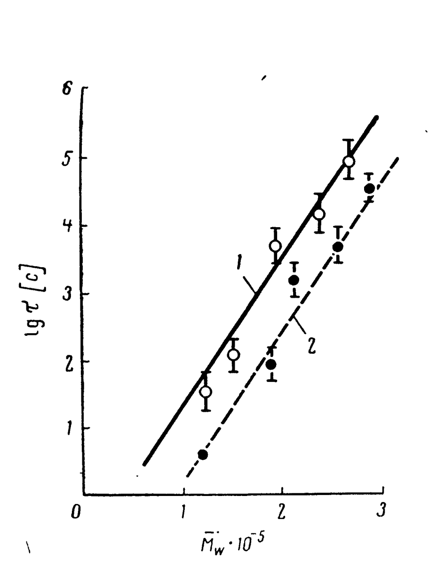


Рис. VI.12. Зависимость долговечности τ при напряжении 700 Н·см² от молекулярного веса при нагружении образцов с узким (1) и широким (2) молекулярно-весовыми распределениями в среде бутилового спирта.

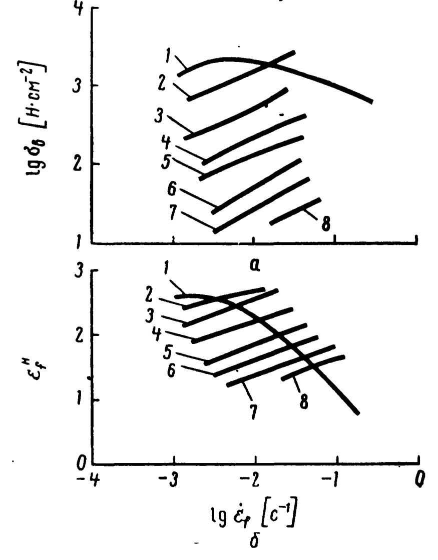


Рис. VI.13. Разрушающее напряжение при растяжении (а) и относительное удлинение при разрыве (б) полистирола с $\bar{M}_w = 1{,}5 \cdot 10$ и отношением $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1{,}85$ — при различных скоростях деформации и температурах:
1 — 115 °С; 2 — 120; 3 — 130; 4 — 140; 5 — 150; 6 — 160; 7 — 170; 8 — 180 °С.

Рассматривавшиеся выше экспериментальные данные о долговечности полистирола, полученные для режимов нагружения σ = const, представляют собой одну из возможных форм проявления кинетической природы разрушения. Влияние кинетических явлений на закономерности разрыва образцов по-разному проявляется в зависимости от схемы нагружения. К сожалению, в настоящее время приходится рассматривать результаты, полученные в различных схемах испытаний раздельно, учитывая, однако, что все эти данные представляют собой отражение фундаментальных кинетических процессов в полимерах.

Наиболее ярко влияние температуры и скорости деформации на предельные характеристики полимеров проявляется в переходной релаксационной области, лежащей выше температуры стеклования.

Экспериментально определенные значения разрывных характеристик — разрушающего напряжения при растяжении σ_f и относительного удлинения при разрыве (по Генки) ε_f^H — представлены на рис. VI.13 (по [30]) в виде зависимостей от скорости деформации, отвечающей моменту разрыва $\dot{\varepsilon}_f$ (исходные деформационные кривые в оригинальной работе были получены в режиме постоянной скорости растяжения, что делает несколько неопределенными конкретные значения σ_f и ε_f, хотя общая тенденция влияния скорости деформации на эти характеристики правильно передается рис. VI.13 и рассмотренными ниже рис. VI.14 и VI.15). Тесная связь разрывных характеристик материала с его вязкоупругими свойствами усматривается в том, что к зависимостям, построенным на рис. VI.13, оказывается вполне приложимым принцип температурно-скоростной аналогии, причем температурная зависимость коэффициента приведения по $\dot{\varepsilon}_f$ практически совпадает с температурной зависимостью времен релаксации a_T [30]. Это позволяет обобщить зависимости ε_f и σ_f от $\dot{\varepsilon}_f$ и представить их в температурно-инвариантной форме для полистиролов как с узким (рис. VI.14), так и с широким (рис. VI.15) МВР [30].

Существование обобщенных (температурно-инвариантных) характеристик прочностных свойств полистиролов, показанных на рис. VI.14 и VI.15, представляет собой частный случай так называемых огибающих разрывов, которые были построены Смитом для эластомеров. Эти «огибающие» описывают зависимости σ_f и ε_f от приведенной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$, охватывающие область изменения аргумента до 18 десятичных порядков. Их типичный вид показан на рис. VI.16. Данные, показанные на рис. VI.14, VI.15, отвечают в основном левой части кривых на рис. VI.16, так что переход к разрывным характеристикам, соответствующим при высокоскоростном деформировании области стеклообразного состояния, при исследовании полистиролов осуществлен не был. При рассмотрении этой серии экспериментальных данных следует учесть также условность методики ($V = \text{const}$, но не $\dot{\varepsilon} = \text{const}$), принятой в работе [30].

Разрушение материала представляет собой внешне наиболее резко выраженное достижение критических условий, определяющих предел работоспособности материала. Во многих практически важных случаях налагаются иные условия, до которых допустимо нагружение изделия, эксплуатируемого как элемент конструкции. Здесь принципиально важны два случая: ограниченность величины деформации или требование поддержания передаваемого усилия на заданном уровне. Развитие деформации при задании напряжений в области вынужденно-эластического состояния стеклообразных полимеров связано с ползучестью материала. При каждом заданном напряжении нарастание деформации происходит вначале медленно, но после некоторого момента времени $t_{кр}$, выделяемого на деформационной кривой (рис. VI.17) с большей или меньшей определенностью, развитие деформаций происходит катастрофически и приводит в конечном счете к разрушению материала. Пределы допустимого применения материала определяются зависимостью $t_{кр}$ (σ), а само рассматри-

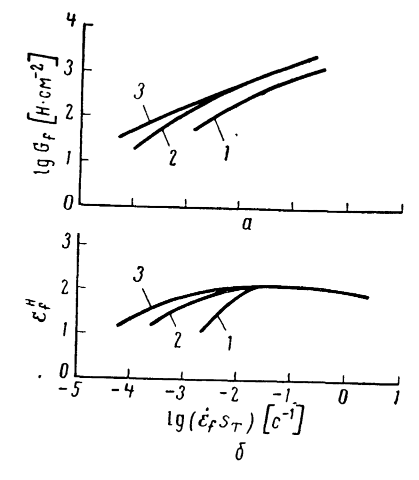


Рис. VI.14. Разрушающее напряжение при растяжении (*а*) и деформации (*б*) полистиролов с узкими молекулярно-весовыми распределениями в зависимости от скорости деформации, приведенные к 130 °С:
1 — $M = 13{,}1 \cdot 10^4$; 2 — $38{,}8 \cdot 10^4$; 3 — $60{,}6 \cdot 10^4$.

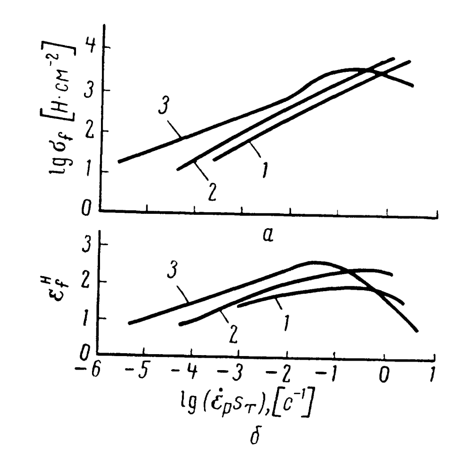


Рис. VI.15. Разрушающие напряжения при растяжении (*а*) и деформации (*б*) полидисперсных полистиролов в зависимости от скорости деформации при 130 °С:
1 — $\overline{M}_w = 37{,}4 \cdot 10^4$; 2 — $97{,}4 \cdot 10^4$; 3 — $150 \cdot 10^4$.

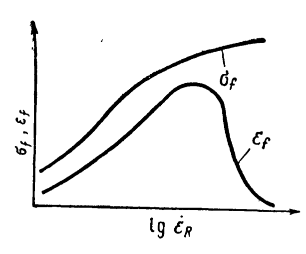


Рис. VI.16. Типичный вид «огибающих разрывов» (зависимостей разрушающего напряжения при растяжении σ_f и относительного удлинения при разрыве γ_f от скорости деформации) вязкоупругих материалов.

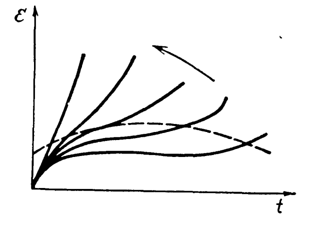


Рис. VI.17. Общий характер влияния напряжения (направление роста напряжения указано стрелкой) на деформационные кривые. Пунктирная линия — предельные деформации, отвечающие «деформационной долговечности» материала. Пересечение пунктирной линии с зависимостью ε (t) определяет допустимую («критическую») длительность $t_{кр}$ нагружения при различных напряжениях.

ваемое явление трактуется как «деформационная долговечность» полимера. Положение линии $t_{кр}(\sigma)$ зависит от температуры, поскольку скорость ползучести определяется удаленностью от T_g. При этом исчерпание деформационной долговечности определяется разрывом межмолекулярных связей. Существование зависимости $t_{кр}(\sigma, T)$ позволяет трактовать (Ратнер) деформационную долговечность как термофлуктуационное явление и предложить для указанной зависимости формулу, по своей структуре вполне аналогичную уравнению для прочностной долговечности:

$$t_{кр} = t_0 \exp[(U_0' - \gamma'\sigma)/RT] \qquad \text{(VI.7)}$$

Значения констант для полистирола оказываются следующими [31]: $t_0 \approx 10^{-2}$ с; U_0' около 800 кДж/моль и γ' также примерно на десятичный порядок превосходит значение параметра γ в формуле для прочностной долговечности. Очень высокие значения U_0' и γ' и резкое отличие t_0 от τ_0 оставляют весьма дискуссионным вопрос об аналогии физического смысла явлений прочностной и деформационной долговечности. Тем не менее оценка условий достижения предельно допустимых деформаций по зависимости $t_{кр}(\sigma, T)$ остается важным методом характеристики работоспособности материала. В общем случае такая оценка требует знания реологического уравнения состояния полимера в форме зависимости деформаций от напряжения и времени: $\varepsilon(\sigma, T)$. Если такие зависимости определены (измерены) для разных температур, то отсюда нетрудно найти $t_{кр}$, исходя из условия $\varepsilon < \varepsilon_{кр}$, где $\varepsilon_{кр}$ — деформация, допустимая условиями эксплуатации изделия и обычно составляющая не больше нескольких процентов. В реальных условиях предел использования материала может быть ограничен как максимально допустимой деформацией, что определяет деформационную долговечность, так и прочностной долговечностью полимера.

Предельные условия работоспособности материала в конкретных приложениях могут определяться требованием поддержания напряжения не ниже некоторого уровня при задании постоянной деформации σ_0, отвечающей начальному напряжению для различных температур [32]. Существенно подчеркнуть, что эти испытания относятся к нелинейной области механического поведения полимера, когда характерное время релаксации θ убывает с ростом напряжения σ.

Пусть в образце создается некоторая деформация, а температура линейно возрастает. Это приводит к изменению напряжения, которое вначале возрастает из-за теплового расширения образца, а затем уменьшается из-за ускоряющегося при повышении температуры темпа релаксации. Схематично это показано на рис. VI.18. Тогда пунктирная линия, проведенная на этом рисунке через максимумы кривых, ограничивает слева от себя область напряжений и температур, в которой полимер релаксирует медленно и ведет себя как жесткое тело. В этой области материал работоспособен в том смысле, что

он сохраняет способность передавать заданные напряжения без значительных деформаций. По физическому смыслу зависимость $\sigma(T)$, проведенная пунктиром, представляет собой кривую теплостойкости материала при различных нагрузках. Ее положение до некоторой степени зависит от скорости нагревания, однако влияние этого фактора выражено слабо.

Аналитическое выражение функции $\sigma(T)$, ограничивающей область работоспособности, находится [32], исходя из реологического уравнения состояния, которое в простейшем случае представляется моделью вязкоупругого тела с одним временем релаксации:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\theta} = E\frac{d\varepsilon}{dt}$$

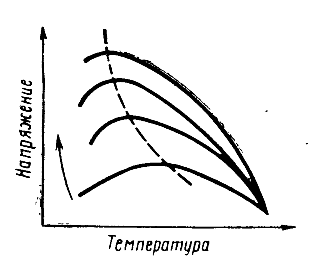


Рис. VI.18. Изменение напряжения при линейном росте температуры в условиях поддержания постоянной деформации (направление увеличения деформаций показано стрелкой). Пунктирная линия, проведенная через максимумы кривых, ограничивает область работоспособности полимера.

Время релаксации θ зависит от напряжения и температуры следующим образом:

$$\theta = \theta_0' \exp[(U'' - \gamma''\sigma)/RT]$$

т. е. вполне аналогично долговечности полимера. Если изменение температуры во времени происходит по линейному закону со скоростью β, то $dt = \beta^{-1}dT$. Величина $d\varepsilon$ находится как KdT, где K — термический коэффициент линейного расширения. Подстановка всех этих соотношений в основную формулу вязкоупругой релаксации приводит к следующему уравнению:

$$\beta\frac{d\sigma}{dT} = EK\beta - \frac{\sigma}{\theta_0' \exp[(U_0'' - \gamma''\sigma)/RT]}$$

откуда искомая формула, описывающая кривую $\sigma(T)$, находится из условия экстремума $d\sigma/dT = 0$. Тогда

$$\sigma = EK\beta\theta_0' \exp[(U_0'' - \gamma''\sigma)/RT]$$

Это уравнение, хотя оно получено на основании весьма грубых качественных соображений, тем не менее правильно передает ход кривой $\sigma(T)$, показанной пунктиром на рис. VI.18. Для полистирола реальная зависимость $\sigma(T)$, представляющая область работоспособности полимера (по его теплостойкости), показана на рис. VI.19 (по [33]).

Изложенные варианты оценки предельно допустимых длительностей нагружения при различных напряжениях и температурах, ограниченных требованиями прочности или деформационной долговечности, и определения области работоспособности полимера представляют собой отражение различных проявлений кинетической природы разрушения полимерных материалов, причем конкретные характеристики предельного состояния зависят от принятой схемы испытаний. Возможны также и другие режимы испытаний, различающиеся условиями нагружения, законом изменения температуры и принятыми требованиями к тому, что считать критическим (предельно допустимым) состоянием материала. Все получаемые при таких испытаниях параметры материала обладают внутренней общностью, так как обусловлены общим термофлуктуационным механизмом деформирования и разрушения. Однако количественные соотношения между предельными параметрами устанавливаются только для простейших моделей поведения материала. Более детальные и точные связи между результатами оценки предельных свойств полимера, получаемыми при различных методах его испытания, требуют установления уточненной (и усложненной) модели его поведения, что не всегда возможно да и не всегда нужно для практических целей. Тем не менее эта задача представляет принципиальный интерес. Столь же важна, сколь и недостаточно исследована проблема обобщения результатов, получаемых при простейших схемах испытаний полимерных материалов, для сложных схем нагружения. Эта сложность может быть связана как с переменными во времени условиями деформирования, так и с созданием пространственно-напряженного состояния. В обоих случаях кинетический фактор попрежнему должен играть важную роль в оценке предельных параметров работоспособности материала. Этот круг проблем из-за их сложности изучен пока недостаточно, но потребности практики и интерес к выявлению общих закономерностей поведения полимерных материалов заставляют исследователей все чаще и глубже входить в рассмотрение задач данной области.

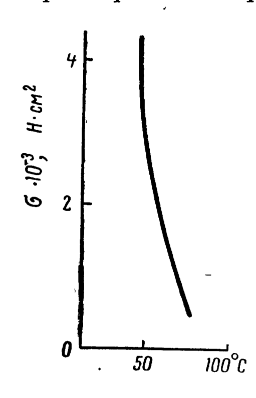


Рис. VI.19. Область работоспособности полистирола по нагрузке и температуре.

Критические условия при сложно-напряженном состоянии

Лабораторные оценки механических свойств полистирола основаны, как правило, на результатах испытаний образцов в условиях одноосного растяжения (реже сжатия или сдвига). На практике изделия работают в условиях сложно-напряженного состояния. Отсюда возникает проблема оценки критических условий нагружения материала при произвольном напряженном состоянии.

Пространственное напряженное состояние при деформировании полимерных материалов возникает не только при геометрически сложных схемах нагружения изделия, но и в наиболее опасных местах — вблизи вершины растущих трещин и образовавшихся разрывов — при макроскопически одноосном нагружении образца. Проблема оценки условий и предсказания направления дальнейшего распространения разрывов поэтому также связана с определением критического состояния материала при сложно-напряженном нагружении.

Методология подхода к оценке предельных состояний при сложнонапряженном состоянии для полимеров ничем не отличается от ранее разработанного для описания предела прочности в металлах и предела текучести в упруго-пластических средах. Эта общность не случайна, но связана она не столько с аналогией физической природы предельных состояний во всех перечисленных случаях, сколько с формальной необходимостью использовать для характеристики критических состояний материала величины, инвариантные к выбору ориентации координатных осей при описании напряженного состояния. Поэтому внешняя аналогия формул, используемых для оценки предельных состояний стеклообразных полимеров и упругопластических сред, и даже тождественность применяемой терминологии (во многих случаях предельное состояние полимеров обозначают термином «предел текучести») еще не могут рассматриваться как доказательство эквивалентности механических явлений, отвечающих критическим состояниям различных материалов. Тем не менее применение методов и приборов, разработанных для упругих и упругопластических сред, для полимеров остается целесообразным и плодотворным приемом изучения предельных условий их нагружения.

Ниже изложение ограниченно случаем «мгновенного» достижения предельного состояния при критических условиях нагружения. Под этим следует понимать оценку предельного состояния для некоторых «средних» скоростей воздействия.

Критическое состояние может описываться инвариантами не только напряжений, но и деформаций. Однако реологическое уравнение состояния предполагает существование связи между напряжениями и деформациями вплоть до критической точки, так что безразлично, каким способом характеризуется предельное состояние материала. Тензор напряжений в главных осях (в направлениях, в которых отсутствуют касательные напряжения) представляется тремя значениями растягивающих (или сжимающих) напряжений σ_1, σ_2, σ_3, причем для определенности принято, что $\sigma_1 \geqslant \sigma_2 \geqslant \sigma_3$. Их комбинации

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$$

$$I_2 = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3$$

$$I_3 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3$$

представляют собой три инварианта напряженного состояния, через которые должно выражаться предельное состояние материала, т. е. критическое условие разрушения определяется соотношением трех переменных: $f(I_1, I_2, I_3) = 0$. Эта функция может быть представлена как поверхность в пространстве (σ_1, σ_2, σ_3). Вид этой поверхности определяет предельное состояние полимера при любых напряженных состояниях.

Вместо инвариантов I_1, I_2 и I_3 при описании предельного состояния часто используют несколько иные инварианты, а именно

$$\sigma_n = \frac{1}{3} I_1 = \frac{1}{3} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

Этот инвариант имеет смысл среднего растягивающего напряжения (т. е. величины, обратной гидростатическому давлению $P = -\sigma_n$), и

$$\tau_0 = \frac{1}{3} (2I_1^2 - 6I_2)^{0,5} = \frac{1}{3} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]^{0,5}$$

представляет собой среднее значение касательного напряжения, называемого октаэдрическим касательным напряжением.

Для плосконапряженного состояния $\sigma_3 = 0$ и все записанные выше соотношения упрощаются, а поверхность разрушения заменяется некоторой кривой в плоскости двух переменных. Если испытание проводится в условиях одноосного растяжения, то его результаты дают три точки поверхности разрушения, отвечающие ее пересечению с осями σ_1, σ_2 и σ_3, причем для изотропного тела эти точки лежат на одном и том же расстоянии σ_y от начала координат.

В литературе предлагались различные критерии предельного состояния, т. е. разные соотношения между инвариантами, достижению которых отвечает разрушающее напряжение или предел текучести. Наибольшее распространение получили гипотезы, согласно которым критическое состояние достигается, если реализуется определенное нормальное σ^* или касательное τ^* напряжение. Первое из условий работоспособности материала записывается как

$$\sigma_n \leqslant \sigma^* \qquad \text{(VI.8)}$$

Второе условие может трактоваться в нескольких различных формах. Так, по Моору, критическим является значение максимального касательного напряжения:

$$\frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_3) < \tau^* \qquad \text{(VI.9)}$$

Среднее значение нормального напряжения не играет никакой роли в достижении предельного состояния. Более полным является условие Мизеса для октаэдрического («среднего») касательного напряжения

$$\tau_0 < \tau^* \qquad \text{(VI.10)}$$

Возможно также построение критериев напряженного состояния, в которые бы одновременно входили σ_n и τ_0.

Результаты экспериментального исследования условий достижения предельных состояний полистирола при плосконапряженном

состоянии представлены на рис. VI.20 (по [34]), на котором точки, обозначенные индексом *1*, относятся к одноосному растяжению, *2* — сжатию, *3* — сдвигу при кручении, *4* — двухосному растяжению и *5* — двухосному сжатию. Точки, отвечающие третьему режиму испытаний, непосредственно дают значение τ^*. Если, воспользовавшись этим значением τ^*, построить контур, отвечающий критерию (VI.9), полагая при этом, что $\tau^* = \sigma_y^*/2$ (где σ_y^* — предельное значение напряжения при одноосном растяжении), то получится симметричная фигура, показанная на рис. VI.20 пунктиром. Очевидно, что она не отвечает экспериментальным данным, прежде всего из-за несовпадения предельных значений напряжения при растяжении и сжатии. Несимметрия расположения точек относительно начала координат требует обязательного учета влияния гидростатического давления на критические напряжения. Это достигается модификацией критерия Моора, которому придается вид

$$\frac{|\sigma_1 - \sigma_3|}{2} < \frac{\sigma^*}{2} + \sigma_n \operatorname{tg} \varphi \qquad \text{(VI.11)}$$

Рис. VI.20. Предельные состояния полистирола при напряженных состояниях различного вида (напряжения выражены в тыс. Н·см$^{-2}$). Температура 22 °C.

Угол φ отражает отклонение линий распространения предельного состояния от 45° — направления действия максимальных касательных напряжений при одноосном растяжении. Эти линии согласно выражению (VI.11) должны быть наклонены по отношению к направлению растяжения на угол θ, равный $(\pi/4 + \varphi/2)$. Согласно [34], для полистирола $\varphi = 13°$ и $\theta = 51° 30'$. Контур предельных состояний, отвечающих критерию (VI.11) с указанным значением φ, показан на рис. VI.20 сплошными линиями для $\sigma^* = 8{,}4 \cdot 10^3$ Н/см^2.

Из рис. VI.20 можно сделать вывод о важной роли объемных эффектов (или гидростатического давления) в оценке критического напряженного состояния полистирола. Последовательное рассмотрение влияния этих эффектов на условие достижения предельных состояний аморфных полимеров (определяемых по пределу текучести или пределу вынужденной высокоэластичности) показало [35], что необходимо различать две независимые формы критических состояний — по нормальному напряжению, приводящему к образованию микротрещин, и по касательному напряжению, обусловливающему возникновение пластических деформаций.

Для количественного описания первого критерия предельного состояния в плосконапряженном состоянии использовалось уравнение [35]

$$\sigma_b \equiv |\sigma_1 - \sigma_2| = A(T) + B(T)/I_1 \qquad \text{(VI.12)}$$

где $A(T)$ и $B(T)$ — функции температуры и, по-видимому, скорости деформации, а нормальное напряжение служит параметром, определяющим критическое значение разности напряжений $|\sigma_1 - \sigma_2|$. Характер зависимости σ_b от I_1, отвечающий уравнению (VI.12), показан на рис. VI.21. Точки пересечения прямых с осью абсцисс дают характерные значения I_1^*, такие, что при $I_1 > I_1^*$ микротрещины при деформировании образуются при любых значениях инварианта I_1, в том числе и тогда, когда $\sigma_1 = \sigma_2$, т. е. достижение I_1^* соответствует такому растяжению полимера, при котором реализуется критическое состояние подвижности структурных элементов в материале.

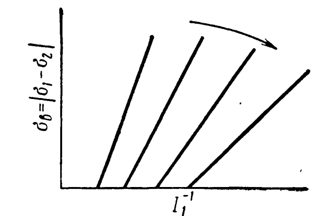


Рис. VI.21. Характер зависимости σ_b от нормального напряжения при достижении критического состояния, определяемого первым инвариантом напряжения. Стрелка указывает направление повышения температуры.

Второй критерий предельного состояния, в простейшей форме предложенный Мизесом для аморфных полимеров, сжимаемость которых относительно велика, записывается с учетом влияния σ_n на критическое значение τ_0 в форме, называемой критерием Моора—Кулона [35]:

$$\tau_0 < \tau^* - \mu I_1/3 \qquad \text{(VI.13)}$$

где μ — константа, отражающая влияние гидростатического сжатия на молекулярную подвижность.

Как τ^*, так и μ должны зависеть от кинетических факторов. Если $I_1 = 0$, то этот критерий сводится к критерию Мизеса. Если $I_1 > 0$, т. е. материал подвергается всестороннему растяжению, то он может выдержать меньшие касательные напряжения. Если же полимер находится в условиях гидростатического сжатия, то его сопротивление касательным напряжениям возрастает.

Предельные состояния, отвечающие обоим условиям, сопоставлены на рис. VI.22 для различных соотношений между σ_1 и σ_2 в плосконапряженном состоянии. Отсюда видно, что в первом квадранте ($\sigma_1 > 0$; $\sigma_2 > 0$), т. е. в условиях двухосного растяжения, огибающая *1* лежит внутри огибающей *2*, следовательно, критическое состояние всегда обусловлено действием нормальных напряжений и выражено в образовании микротрещин. Для третьего квадранта ($\sigma_1 < 0$; $\sigma_2 < 0$) положение противоположное, т. е. определяющим фактором оказываются сдвиговые деформации. Во втором и четвертом квадрантах ($\sigma_1 > 0$; $\sigma_2 < 0$ и $\sigma_1 < 0$; $\sigma_2 > 0$ соответственно) в зависимости от соотношения между σ_1 и σ_2 могут достигаться различные критические состояния. Рис. VI.22 представляет лишь частный случай соотношения между положениями огибающих

отвечающих различным критериям; в действительности кривая *1* может быть смещена так, что она пересечет огибающую *2* в пределах первого квадранта и тогда предельное состояние, обусловленное действием сдвиговых деформаций, окажется достижимым при некоторых комбинациях значений растягивающих напряжений.

Иллюстрацией влияния гидростатического давления (или значения и знака инварианта I_1) на переход от одного механизма достижения критического состояния к другому при одноосном растяжении ($\sigma_2 = 0$) служит схема, представленная на рис. VI.23, из которой

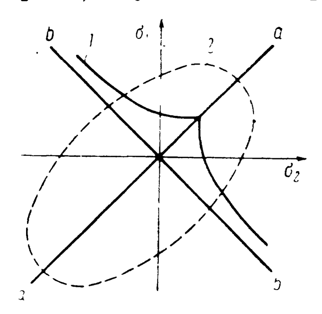


Рис. VI.22. Сопоставление критических условий достижения предельных состояний согласно соотношениям (VI.12) (*1*) и (VI.13) (*2*). Линия *aa* отвечает равенству $\sigma_1 = \sigma_2$, линия *bb* — равенству $\sigma_1 + \sigma_2 = 0$.

Рис. VI.23. Влияние гидростатического давления на значения нормального напряжения σ_1 при одноосном растяжении ($\sigma_2 = 0$), отвечающего двум критическим состояниям — по нормальному (*1*) и по касательному (*2*) напряжениям.

видно, что для подавления механизма микрорастрескивания и возникновения пластических сдвиговых деформаций требуется создание довольно значительного гидростатического давления. Однако всегда может быть создано достаточно высокое давление, чтобы превысить эффект увеличения объема, создаваемый одноосным растяжением, и исключить возможность образования микротрещин.

Значения σ_n и τ_0 по-разному могут входить в критерий, определяющий предельное состояние полимера. Довольно общим выражением такого рода является формула [36]

$$(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2+2(C-T)(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)=2CT$$

где C и T — абсолютные значения предельных напряжений при сжатии и растяжении соответственно.

Эта формула может быть представлена в виде

$$9\tau_0^2+6(C-T)\sigma_n=2CT \qquad \text{(VI.14)}$$

отличном от формулы (VI.13), хотя в обоих случаях тем или иным способом учитывается влияние гидростатического давления на критическое значение октаэдрического касательного напряжения. При $C = T$ этот критерий сводится к условию Мизеса, однако обычно $C/T > 1$.

Применимость этого критерия иллюстрируется рис. VI.24, на котором сплошная линия построена по формуле (VI.14), светлые точки отвечают экспериментальным данным, полученным для различных полимеров, а черными точками показаны результаты, относящиеся к полистиролу. При построении этого рисунка использованы нормализованные координаты: $R_1 = \sigma_1/T$ и $R_2 = \sigma_2/T$, а отношение C/T принято равным 1,3. Очевидно, что критерий (VI.14)

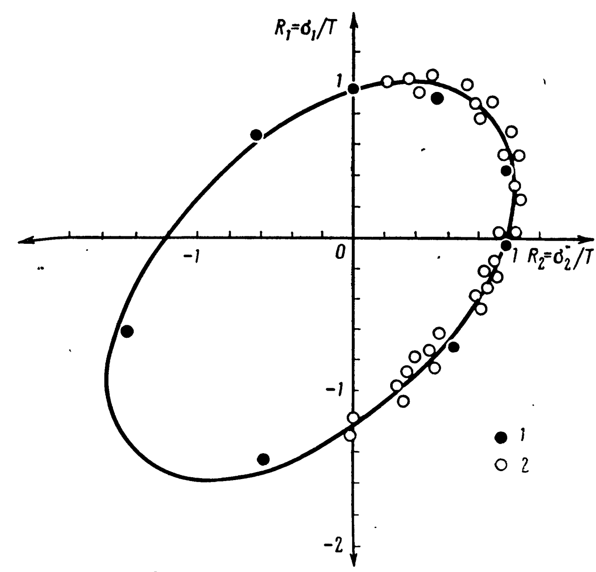


Рис. VI.24. Сопоставление критических условий достижения предельного состояния при двухосной деформации полистирола (*1*) и других материалов (*2*) с критерием (VI.14) при $C/T = 1{,}30$.

хорошо согласуется с экспериментальными данными для различных полимеров, но функция $f(\sigma_1, \sigma_2) = 0$, получаемая с его помощью и изображенная на рис. VI.24, практически совпадает при малых значениях отношения C/T с функцией $f(\sigma_1, \sigma_2) = 0$, следующей из уравнения (VI.13) [36]. Поэтому в настоящее время выбрать наиболее точный из них затруднительно. Различия между предсказаниями, вытекающими из уравнений (VI.13) и (VI.14), становятся заметными для третьего квадранта ($\sigma_1 < 0$; $\sigma_2 < 0$) при больших значениях C/T, но для полистирола этот случай не представляет интереса и для него выражения (VI.13) и (VI.14) с хорошей точностью передают условия, отвечающие достижению критического значения октаэдрического касательного напряжения. Другие рассматривавшиеся в литературе критерии предельных состояний к полистиролу не прилагались.

Изложенные результаты оценки критических условий нагружения при сложно-напряженном состоянии касались только изотропного материала (учитывалось лишь различие предельных напряжений при растяжении и сжатии). Хотя в литературе часто рассматриваются также обобщения предложенных критериев для анизотропных полимеров, они, по-видимому, никогда не применялись к полистиролу.

Технические характеристики прочностных свойств полистиролов

При оценке прочностных свойств полимерных материалов широко используется комплекс показателей, происхождение которых связано с развитием методов испытаний металлов. Измерение этих показателей основано на определении критических точек на деформационной кривой, получаемой при одноосном растяжении стандартных образцов в условиях задания постоянной скорости растяжения $V = \text{const}$ или (гораздо реже) постоянной скорости относительной деформации $\dot{\varepsilon} = \text{const}$.

В качестве критических точек обычно рассматривают предел текучести (характеризуемый напряжением σ_y и отвечающей ему деформации ε_y) и разрушающее напряжение (при σ_b и деформации ε_b). Значения σ_y и ε_y, а также σ_b и ε_b в общем случае зависят от условий деформирования, т. е. от вида напряженного состояния, скорости и температуры. Поэтому характеристики предельных состояний материалов, получаемые при некоторых нормализованных условиях испытаний, имеют прежде всего относительное значение: они позволяют дать оценку свойств данного материала по сравнению с другими и указать основной характер влияния режима деформирования на условия разрушения полимера. Более общий физический смысл носят результаты измерений прочностных свойств, связанные с оценкой кинематических закономерностей разрушения материала.

Тем не менее широкая распространенность различных методов технических оценок прочностных свойств полимерных материалов, обусловленная их простотой и хорошей воспроизводимостью, позволяет установить некоторые характерные значения критических параметров, которые должны, однако, рассматриваться для технических приложений только как ориентировочные, относящиеся к «средней» области временной шкалы. При эксплуатации изделий вблизи разумных границ временной шкалы, т. е. при ударных и высокоскоростных нагрузках, или, напротив, при чрезвычайно длительном деформировании, длящемся годами, критические значения параметров, определяющих пределы работоспособности материала, могут в очень сильной степени отличаться от его технических характеристик, приводимых ниже.

Очень часто, говоря о технических характеристиках твердого полимера, не принимают во внимание его молекулярный вес и особенности МВР. Это справедливо только по отношению к достаточно высокомолекулярным образцам, когда перестает сказываться влияние концов цепей на свойства материала. Для оценки роли

ограниченности длины цепи на то или иное свойство (C) полимера часто используют формулу Флори:

$$C = A - B/\overline{M}_n \qquad \text{(VI.15)}$$

Эта формула применима, например, если C — значение температуры стеклования. Она качественно справедлива и в отношении ряда показателей прочностных свойств полистиролов, где под A имеется в виду предельное значение показателя C при $\overline{M}_n \to \infty$, а коэффициент B учитывает влияние длины цепи на измеряемый параметр. Из этой формулы также видно, что для образцов достаточно большого молекулярного веса ($\overline{M}_n \gg B/A$) длина цепи перестает сказываться на значениях показателей свойств полимера.

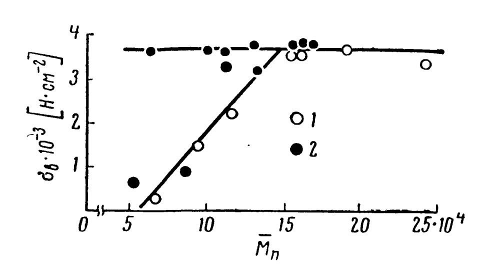


Рис. VI.25. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от среднечислового молекулярного веса полистиролов с узким (○) и широкими (●) МВР.

Формула (VI.15), однако, должна быть несколько модифицирована применительно к полидисперсным полимерам, так как обычно параметры, характеризующие прочностные свойства, становятся постоянными не только по достижении некоторого критического значения среднечислового, но и средневесового молекулярного веса. Так, для полистирола [37] значения σ_b в области хрупкого разрушения перестают зависеть от молекулярного веса при одновременном выполнении двух условий: $\overline{M}_n > 2 \cdot 10^4$ и $\overline{M}_w > 1{,}5 \cdot 10^5$, т. е. влияние концов цепи на прочностные свойства полистирола продолжает сказываться до очень высоких значений средневесовой степени полимеризации (выше 1000). Поэтому при рассмотрении зависимости σ_b от M (рис. VI.25, приведенный в [37], построен по оригинальным данным работы [38]) оказывается, что значения σ_b полимеров с узкими МВР в области значений $\overline{M}_n$, меньших $1{,}5 \cdot 10^5$, возрастают с увеличением длины цепи из-за того, что для них еще не выполняется критическое условие по $\overline{M}_w$. А значения σ_b полидисперсных полистиролов в той же области по $\overline{M}_n$ уже лежат на предельном уровне (верхняя прямая на рис. VI.25), так как у них $\overline{M}_w$ превышает указанное критическое значение. Отсюда следует, что в области значений $\overline{M}_n < 1{,}5 \cdot 10^5$ прочность монодисперсных образцов должна быть существенно меньше, чем полидисперсных полимеров, в то время как в области высоких молекулярных весов влияние полидисперсности на прочностные свойства полистирола нивелируется. Вследствие указанных обстоятельств для всех образцов, исследовавшихся в работе [38], поскольку у них у всех $\overline{M}_n$ превышает критическое значение, существует единая зависимость σ_b от $\overline{M}_w$ с достижением предельного уровня величины прочности при $\overline{M}_w \approx 1{,}5 \times 10^5$. Этот вывод подтверждается рис. VI.26 (по [37]).

Характер, аналогичный функции σ_b ($\overline{M}_n$), носит и зависимость ε_b от $\overline{M}_n$ (см. рис. VI.27, построенный [37] по оригинальным данным

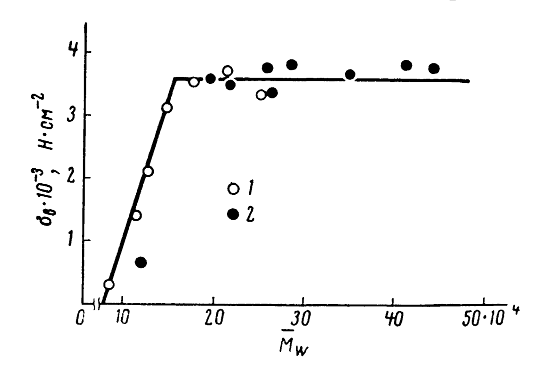


Рис. VI.26. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от средневесового молекулярного веса полистиролов с узким (○) и широкими (●) МВР.

работы [38]), так что вывод о существовании критических значений $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$, после достижения которых свойства полимера перестают зависеть от среднего молекулярного веса и МВР, справедливы и для относительного удлинения при разрыве.

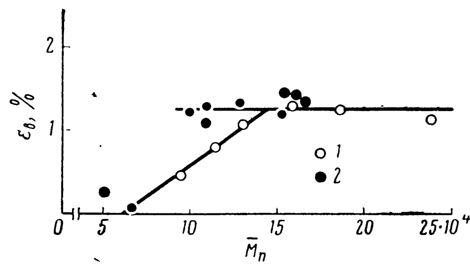


Рис. VI.27. Зависимость относительного удлинения при хрупком разрушении полистиролов с узким (○) и широкими (●) МВР от среднечислового молекулярного веса.

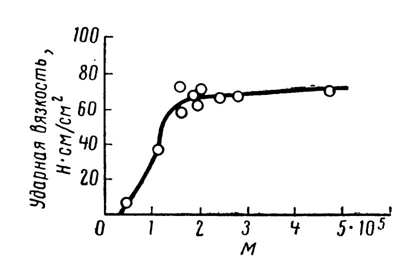


Рис. VI.28. Зависимость ударной вязкости полистиролов от их молекулярного веса.

Аналогичный характер отмечался также для зависимости ударной вязкости от молекулярного веса (см. рис. VI.28, по [39]). Здесь также существует участок, на котором по мере увеличения молекулярного веса значения измеряемого показателя растут, и обширная область высокомолекулярных образцов, в которой ударная вязкость перестает зависеть от молекулярного веса. При этом достижение асимптотического значения рассматриваемого параметра происходит при достижении молекулярных весов, близких к $1{,}5 \cdot 10^5$.

Введение длинных боковых разветвлений в цепь полистирола не сказывается на общих закономерностях зависимости прочностных показателей от среднего молекулярного веса, хотя критическое значение $\overline{M}_w$ звездообразных полистиролов, начиная с которого достигается асимптотическое значение предела прочности, у разветвленных полистиролов, конечно, выше, чем у линейных.

Обсуждавшиеся выше экспериментальные результаты, согласно которым постоянные значения различных технических характеристик прочностных свойств линейных полистиролов достигаются в области $M \geqslant 1{,}5 \cdot 10^5$, по-видимому, все же не имеют универсального значения. В частности, согласно данным работы [37] увеличение предела прочности может продолжаться до достижения значений $\overline{M}_w$, близких к $3{,}5 \cdot 10^5$. Кроме того, следует иметь в виду неполную тождественность условий сравнения свойств образцов, исследуемых в различных работах. В частности, на показатели прочностных свойств в сильной степени влияют условия подготовки материала к испытаниям. Так, при приготовлении стандартных образцов для испытаний методом литья под давлением в них возникает анизотропия, которая заметно сказывается на прочностных свойствах полимера, причем способность материала ориентироваться при течении в идентичных условиях зависит от МВР, показателем чего может служить очень сильное влияние МВР на высокоэластичность расплава (см. гл. V). Этим, например, может объясняться наблюдавшееся в работе [40] значительное различие значений предела прочности и относительного удлинения при разрыве моно- и полидисперсных полистиролов с одинаковым средним молекулярным весом ($1{,}9 \cdot 10^5$), превышающим критическое значение.

Влияние ориентации на прочностные свойства полимеров, и в частности полистирола, хорошо известно. Примером могут служить данные, представленные на рис. VI.29 (по [41]), которые показывают, на сколько можно повысить прочность материала, осуществляя его вытяжку в режиме, обеспечивающем достижение максимально возможных для данного образца значений разрушающего напряжения. Эффективность ориентационной вытяжки, приводящей к созданию неравновесного, но вполне устойчивого при данной температуре состояния макромолекул, зависит как от режима ориентации (скорости деформации, степени вытяжки и температуры), так и от присущей макромолекулам способности принимать относительно выпрямленные конформации. Поэтому роль анизотропии оказывается различной в зависимости от молекулярного веса полистирола, что также хорошо видно из рис. VI.29.

При вытяжке, часто осуществляемой выше температуры стеклования, когда сегментальная подвижность высока, одновременно протекают процессы ориентации и релаксации, обусловленные стремлением макромолекул перейти в наиболее вероятное пространственно-изотропное состояние. Поэтому результат вытяжки зависит от условий создания ориентированного состояния. Возможность варьирования условий вытяжки полистирола в широких пределах по скорости, температуре и деформации приводит к проблеме выбора определяющего параметра, который бы независимо от режима ориентации определял прочностные свойства полистирола. Таким параметром не может быть степень вытяжки, поскольку в зависимости от скорости деформации одна и та же степень вытяжки достигается за существенно разное время и этому отвечают различные возможности протекания релаксационного процесса. В качестве определяющего параметра, имеющего общее значение, по-видимому, может служить накопленная при ориентации обратимая составляющая деформации. Вне зависимости от режима растяжения, в результате которого была создана определенная упругая деформация ε_e, разрушающее напряжение застеклованного полистирола σ_b остается однозначной функцией ε_e [42] (рис. VI.30).

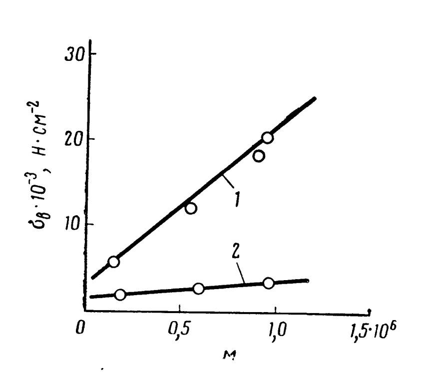


Рис. VI.29. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении полистирола от молекулярного веса для ориентированного (*1*), при оптимальной в отношении прочности степени вытяжки, и неориентированного (*2*) полистиролов. Скорость растяжения ориентированных образцов — 0,4%/с.

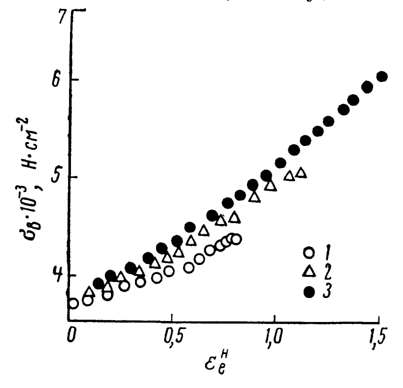


Рис. VI.30. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ориентированного полистирола от накопленной при вытяжке обратимой деформации (ε_e^H), которая создавалась при различных продольных градиентах скорости $\dot{\varepsilon}$:

1 — $1{,}11 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$; *2* — $2{,}98 \cdot 10^{-3}$; *3* — $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$.

Хотя объем экспериментальных данных, подтверждающих это суждение, относительно невелик, тем не менее можно полагать, что сделанный вывод справедлив, тем более, что он согласуется с аналогичным по смыслу очень общим результатом, полученным на основании анализа экспериментальных исследований широкого круга кристаллизующихся полимеров [43]. Однако оценка накопленной обратимой деформации часто затруднительна. Поэтому, например, не существует однозначной корреляции между разрушающим напряжением орентированного материала σ_b и коэффициентом двойного лучепреломления Δn, который обычно используют для количественной характеристики степени ориентации. Так, согласно [44]:

$$\sigma_b = \sigma_0 (1 + \alpha\, \Delta n)$$

где σ_0 — разрушающее напряжение изотропного материала; α — коэффициент, зависящий от концентрации ориентированных цепочек в полистироле, которая пропорциональна максимальному напряжению в ориентированном образце. Напряжение, в свою очередь, зависит от температуры и скорости деформации.

В настоящее время нет достаточных оснований для того, чтобы связать оба фактора α и Δn с каким-либо одним структурным параметром полистирола.

Рис. VI.31. Деформационные кривые, получаемые в условиях сжатия полистирола при различных гидростатических давлениях:
1 — атмосферное давление; 2 — 30 МПа; 3 — 100; 4 — 200 МПа.

Изменение прочностных свойств при ориентации происходит во всех направлениях, а не только вдоль оси вытяжки. Количественные оценки этого эффекта связаны с теми или иными допущениями о закономерностях свойств анизотропного материала и основаны на прямых измерениях ряда постоянных полимера. Наиболее простые соотношения были получены для линейного анизотропно-упругого материала (см., например, [44]).

Создание анизотропии при ориентационной вытяжке представляет собой наиболее широко известный и часто используемый эффект, приводящий к зависимости деформационных и прочностных свойств полимеров от их предыстории. Этим, однако, не ограничиваются возможности регулирования микроскопической структуры аморфного полистирола как способа воздействия на его свойства. На его деформационные свойства и теплостойкость влияет, например, режим охлаждения образцов [39]. Важным способом варьирования структуры и свойств полистирола является его предварительное растворение в растворителях различного качества с последующим их полным или почти полным удалением из материала. Примеры эффектов такого рода хорошо известны. Все они являются следствием существования различных форм надмолекулярной организации полимеров в пределах сохранения аморфного состояния. Безусловно, многие из таких эффектов могут найти прямое практическое приложение, однако широкому их внедрению в практику препятствует отсутствие достаточно четких оценок структуры аморфного материала и, следовательно, однозначных корреляций между структурными характеристиками и измеряемыми свойствами полимера.

Обычно технические показатели прочностных свойств различных материалов оценивают при атмосферном давлении. Для материалов типа металлов полученные таким образом параметры достаточно надежно характеризуют их поведение и при более высоких давлениях, вплоть до нескольких тысяч атмосфер. Для полимеров перенесение характеристик, полученных при атмосферных условиях, в область

очень высоких давлений оказывается невозможным, так как относительно высокая сжимаемость этих материалов (точнее, не слишком низкие значения отношений предельных напряжений к модулю объемного сжатия [45]) предопределяет эффект сильного влияния гидростатического давления на все показатели их деформационных и прочностных свойств.

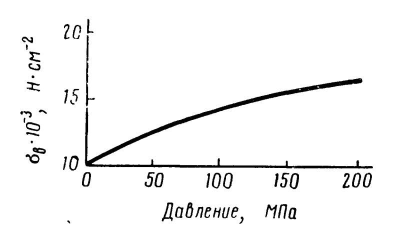


Рис. VI.32. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении полистирола от гидростатического давления.

Пример, подтверждающий это положение, показан на рис. VI.31 [45, с. 117], из которого видно влияние гидростатического давления на всю форму деформационной кривой, значения модуля упругости при малых деформациях и предела текучести и прочности полистирола.

Изменение разрушающего напряжения при сжатии полистирола в зависимости от гидростатического давления показано на рис. VI.32 (по [46]). Предельное удлинение полистирола в отличие от предельного удлинения многих других полимеров практически не зависит от гидростатического давления вплоть до значений P порядка 200 МПа [46]. Изменение характера напряженного состояния, т. е. определение разрушающего напряжения в условиях наложенного гидростатического давления не при сжатии, а при растяжении, в принципе не изменяет общей картины явления, хотя количественные результаты измерения зависимостей $\sigma_b(P)$ и $\varepsilon_b(P)$ оказываются несколько иными ([45], с. 119).

Все эти результаты, указывающие на важную роль гидростатического давления, имеют несомненное принципиальное значение и практическую ценность. Однако в общей картине механического поведения полимерных материалов они должны рассматриваться как частные случаи сложно-напряженного состояния, когда предельные параметры материала определяются теми или иными инвариантными характеристиками условий нагружения образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианова Г. П., Каргин В. А., Высокомол. соед., 1970, А, т. 12, № 1, с. 3—9.
2. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л., ЖТФ, 1951, т. 21, вып. 3, с. 267—286.
3. Argon A. S. e. a., J. Appl. Phys., 1968, v. 39, № 3, p. 1899—1906.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е., УФН, 1972, т. 106, вып. 2, с. 193—228.

5. Yeh G. S. Y., Pure a. Appl. Chem., 1972, v. 31, № 1—2, p. 65—89.
6. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Высокомол. соед., А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154—1167.
7. Закревский В. А. и др., ФТТ, 1969, т. 11, вып. 7, с. 1940—1945.
8. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., ФТТ, 1968, т. 10, вып. 12, с. 3664—3669.
9. Le Grand D. C., Kambour R. P., Haaf W. R., J. Polymer Sci., A-2, 1972, v. 10, № 8, p. 1565—1574.
10. Baer E. Доклад на 2-й Международной конференции по деформации, текучести и разрушению полимеров. Кембридж, Великобритания, март 1973.
11. Beahan P., Bevis M., Hull D., J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 2, p. 162—168.
12. Boyer R. F., Polymer Eng. Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 161—185.
13. Kambour R. P., Polymer Eng. Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 281—289.
14. Бессонов М. И., Кувшинский Е. В., Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 3, с. 397—403.
15. Narisawa I., Kondo T., J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 223—232.
16. Kramer E. J. Доклад на 2-й Международной конференции по деформации и разрушению полимеров. Кэмбридж, Великобритания, март 1973.
17. Camwell L., Hull D., Phil. Mag., 1973, v. 27, № 5, p. 1135—1150.
18. Bowden P. B., Jukes J. A., «Nature» (Engl.), 1969, v. 221, № 5179, p. 462, 463.
19. Готлиб Ю. Я. и др., ФТТ, 1973, т. 15, вып. 3, с. 801—809.
20. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., «Химия», 1971. 344 с.
21. Lendnický F., Pelzbauer Z., Intern. J. Polymer Mater., 1973, v. 2, № 2, p. 149—165.
22. Berry J. P., J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 313—321.
23. Broutman L. J., McGarry F. J., J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 2, p. 589—608.
24. Баренблатт Г. И., ПММ, 1959, т. 23, вып. 3, с. 434—444.
25. Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Салганик Р. Л., Инж. ж. МТТ, 1966, № 5, с. 82—92.
26. Седов Л. И., Инж. ж. МТТ, 1968, № 6, с. 164—168.
27. Баренблатт Г. И., Христианович С. А., Инж. ж. МТТ, 1968, № 2, с. 70—75.
28. Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П., Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1092—1097.
29. Rudd J. E., J. Polymer Sci., B, 1963, v. 1, № 1, p. 1—5.
30. Onogi S., Matsumoto T., Kamei E., Polymer J., 1972, v. 3, № 5, p. 531—537.
31. Ратнер С. В. и др., Пласт. массы, 1973, № 7, с. 38—41.
32. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., «Механика полимеров», 1965, № 1, с. 36—43.
33. Виноградова С. В. и др., Высокомол. соед., А, 1970, т. 12, № 1, с. 205—213.
34. Whitney W., Andrews R. D., J. Polymer Sci., C, 1967, v. 16, p. 2981—2990.
35. Sternstein S. S., Ongchin L., «ACS Polymer Preprints», 1969, v. 10, № 2, p. 1117—1124.
36. Raghava R., Caddell R. M., Yeh G. S. Y., J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 2, p. 225—232.
37. Martin J. R., Johnson J. F., Cooper A. R., J, Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., 1972, v. C8, № 1, p. 57—199.
38. McCormick H. W., Brower F. M., Kin L., J. Polymer Sci., 1959, v. 39, № 135, p. 87—100.
39. Майгельдинов И. А., Григорьева А. В., Цюр К. И., Пласт. массы, 1961, № 3, с. 7—12.
40. Thomas D. P., Hagan R. S., Polymer Eng. Sci., 1969, v. 9, № 3, p. 164—171.
41. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В., Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 2, с. 215—222.
42. Виноградов Г. В. и др., J. Polymer Sci., A-2, 1970, v. 8, № 5, p. 657—678.
43. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Демичева В. П., Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, № 6, с. 1286—1290.
44. Гольдман А. Я. и др., Высокомол. соед., 1973, Б, т. 15, № 9, с. 670—674.
45. Айнбиндер С. Б. и др. Свойства полимеров при высоком давлении. М., «Химия», 1972, с. 190.
46. Айнбиндер С. Б., Лака М. Г., Майорс И. Ю., «Механика полимеров», 1965, № 1, с. 65—75.

Глава VII
СМЕСИ И СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИСТИРОЛА

Смеси полистирола с другими полимерами

Полимеры при достижении достаточно большого молекулярного веса перестают растворяться друг в друге в сколько-нибудь значительных количествах. Полистирол не представляет в этом отношении исключения. В табл. VII.1 приведены данные о растворимости полистирола в полиизопрене и полиметилметакрилате (полиметилстирол ведет себя аналогично полистиролу), определенной по помутнению пленок смеси полимеров, полученных из раствора в общем растворителе.

Таблица VII. 1. **Растворимость полистирола и полиметилстирола в полиизопрене ($\overline{M}_w = 10^6$) и полиметилметакрилате ($\overline{M}_w = 8,7 \cdot 10^4$) [2]**

Полимер	Молекулярный вес	Предел растворимости, вес. %	
		полиизопрен	полиметилметакрилат
Полиметилстирол	870—827	47—49	—
	6670	1,6	—
Полистирол	2660	9,1	44,5
	2780	—	25,3
	5620	—	13,9
	9800	1,7	5,0
	$12,5 \cdot 10^3$	0,7	3,3
	$36 \cdot 10^3$	0,2	0,9
	$65 \cdot 10^3$	0,14	0,9
	$370 \cdot 10^3$	0,14	0,9

Из таблицы видно, что в области молекулярных весов полистирола 35 000—60 000 и выше растворимость составляет доли процента и практически не зависит от молекулярного веса. Поэтому нет оснований ожидать значительной взаимной растворимости полимеров даже в случае, если они весьма полидисперсны при молекулярных весах, больших $30 \cdot 10^3$.

Линейный и сильно разветвленный полистирол (микрогель) расслаиваются в растворе в общем растворителе [3], и не растворяются друг в друге. Поли-*п*-метилстирол и другие близкие по химической природе полимеры также расслаиваются в общем растворе с полистиролом [4]. Интересны, хотя пока и отрывочны, данные о возможности получения однофазных пленок из смеси полистирола с другими полимерами путем подбора растворителя. Так, пленка из смеси полистирола и полиметилвинилового эфира однофазна и прозрачна, если получена из раствора смеси полимеров в толуоле, и двухфазна и мутна, будучи получена из трихлорэтилена [5]. На взаимную растворимость полимеров некоторое влияние может оказывать температура, однако влияние это заметно главным образом в области малых молекулярных весов полимеров (рис. VII.1). Согласно термодинамическим расчетам (хотя и весьма приближенным) температура, при которой полистирол мог бы образовывать однофазную смесь (истинный раствор) в полиизопрене, значительно превышает температуру термической деструкции этих полимеров для области молекулярных весов $200 \cdot 10^3$ — $400 \cdot 10^3$. По-видимому, для смесей полимеров весьма характерны нижние критические температуры растворения, когда повышение температуры приводит, наоборот, к ухудшению взаимной растворимости [42].

Рис. VII.1. Фазовая диаграмма системы полиизопрен (мол. вес. 2000) — полистирол (мол. вес 2700).

При смешении полистирола с различными полимерами вероятно получение дисперсии полимера в полимере вместо однофазного истинного раствора [16]. Согласно расчетам Скотта [7], сополимеры бутадиена и стирола, различающиеся по содержанию стирола всего на 8%, должны быть в смеси на грани расслаивания. Краус и Роллман [8] обнаружили экспериментально признаки двухфазности в смесях двух сополимеров, различающихся по составу на 20%.

Учитывая низкую взаимную растворимость полистирола и других полимеров, следует предположить, что образуется двухфазная смесь, параметры которой связаны с ее свойствами, т. е. для описания этой смеси можно воспользоваться коллоидно-физической структурной теорией смесей полимеров [6].

Согласно этой теории экспериментально определяемые свойства смесей полимеров связаны не с «совместимостью» компонентов, а с конкретными параметрами получаемой дисперсии «полимер в полимере». К этим параметрам относятся объемная доля дисперсной фазы, механические свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды, прочность связи на межфазной границе, размер и форма частиц дисперсной фазы, наличие и характер контактов частиц дисперсной фазы [9].

Возможны различные пути регулирования этих параметров и оптимальные их значения для смесей полистирола, которые

рассматриваются ниже. Влияние указанных параметров на ударную прочность полистирола рассмотрено отдельно.

На границе раздела полимеров происходит размывание фазовой границы так, что возникает переходный слой, образованный элементами структуры обоих контактирующих полимеров. Детали, связанные с условием формирования и структурой слоя, в данной книге не рассматриваются, поскольку существуют подробные обзоры [6, 10, 11].

Кратко принцип формирования переходного слоя сводится к следующему. Взаимодиффузия полимеров на границе их раздела в смеси может происходить заметным образом в случае, когда сродство полимеров достаточно для перемещения сегментов из слоя в слой. Результаты определения взаимной растворимости полимеров в зависимости от молекулярного веса позволяют методом экстраполяции определить молекулярный вес, при котором полимеры были бы взаимно полностью растворимы. Это значение оказывается близким к молекулярному весу сегмента [2, 6, 9]. Расчеты, основанные на статистической термодинамике, дают значение глубины переходного слоя на границе раздела полистирол — полибутадиен, равное 30Å, на границе полистирол — полиметилметакрилат оно достигает примерно 50 Å [13]. Явление сегментальной растворимости [6] приводит к тому, что «большинство полимеров оказывается несовместимыми относительно макромолекул при наличии совместимости (взаимной растворимости) их сегментов» [12].

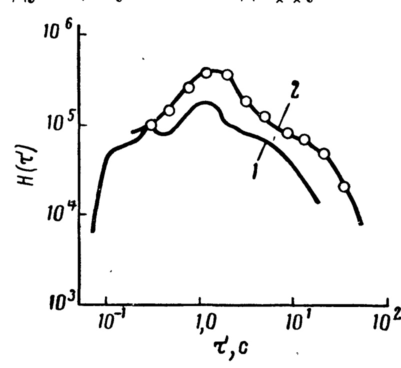


Рис. VII.2. Спектр релаксации для смеси 40 вес. % полиметилметакрилата и 60 вес. % полистирола:

1 — рассчитанные значения; *2* — экспериментальные значения.

Имеются прямые и косвенные подтверждения существования переходного слоя в смесях полимеров. Прямым подтверждением является наличие размытой границы раздела, наблюдаемой в электронном микроскопе [10]. К числу косвенных относится наличие третьего максимума на температурной зависимости механических потерь, наряду с максимумами исходных смешанных полимеров; уменьшение по сравнению с аддитивным значением энергии когезии в смеси полимеров; расширение максимумов потерь, соответствующих исходным полимерам, что указывает на появление в смеси дополнительных релаксационных процессов, которые можно отнести к переходному слою. На рис. VII.2 сравниваются расчетные и экспериментальные спектры времен релаксации в смеси полистирол — полиметилметакрилат. Из рисунка видно, что экспериментальные спектры несколько сдвинуты по сравнению с расчетными, что указывает на взаимодействие полимеров в переходном слое [14].

Переходный слой затрудняет иногда оценку фазового состава смеси. Действительно, при минимальной толщине переходного слоя в системе полистирол — полиметилметакрилат, равной 50 Å [13], объем переходного слоя достигает 30% от общего количества полистирола, если размер частиц последнего составляет 1000 Å. Поэтому релаксационные переходы в смесях полистирола, соответствующие каждой фазе, могут быть смещены по температурной шкале. Так, Такаянаги [15] отмечает смещение переходов на несколько градусов в смеси полистирол — полибутадиен, хотя и указывает, что это явление, возможно, объясняется различием термических коэффициентов расширения полимерных фаз, создающим внутренние напряжения, изменяющие температуру стеклования. При наличии третьего максимума потерь в бинарной смеси полимеров или при смещении главных максимумов по температурной шкале структура смеси является более сложной по сравнению с обычной дисперсией «полимер в полимере».

Высокомолекулярная природа полимеров обусловливает возникновение, например, такой структуры в смеси полистирола с полиоксифениленом, которая, несмотря на существование очень малых по размеру микрообъемов, содержащих различное количество каждого полимера, имеет только одну температуру стеклования [16].

Размер частиц полистирола в смеси зависит от способа ее получения. Смешение полимеров в виде водных дисперсий (латексов) с последующей коагуляцией обеспечивает такую же дисперсность одного полимера в другом, как и в латексе, если при коагуляции не происходила преимущественная агломерация частиц одного полимера. При смешении полимеров в растворе в общем растворителе с последующим выпариванием размер частиц достигает сотен микрон (например, в смеси полистирола с каучуками до 200 мкм и более). Размер частиц при этом зависит от скорости удаления растворителя: с увеличением концентрации в процессе выпаривания система расслаивается, и, если растворитель удаляется медленно, может получиться пленка с двумя слоями из разных полимеров. В зависимости от исходной концентрации раствора достаточно дисперсную смесь можно получить в результате сублимации (лиофильной сушки) растворителя из раствора, при этом размер частиц полистирола в смеси с полибутадиеновым каучуком может достигать долей микрона.

При смешении расплавов полимеров размер частиц зависит от сдвиговых усилий при перемешивании, т. е. главным образом от соотношения вязкостей (точнее, вязкоупругости) полимеров. Размер частиц при этом регулировать трудно. Для повышения дисперсности обычно в высоковязкий компонент вводят низковязкий или снижают вязкость компонента добавлением пластификатора. Размер частиц в смесях, полученных в экструдерах и на вальцах, колеблется поэтому в широких пределах — от 0,5 мкм до десятков микрон. Существенного изменения механических свойств в этом случае не обнаруживается. В ударопрочных полимерах, в которых

дисперсность может быть выше, размер частиц влияет на стойкость к удару.

Вследствие сегментальной растворимости и возникновения значительного по толщине переходного слоя поверхностное натяжение на границе раздела фаз полимер — полимер мало. Так, при 180 °С межфазное натяжение на границе раздела полистирола с полиэтиленом высокой плотности составляет $5{,}1 \cdot 10^{-3}$ Н/м, с поливинилацетатом — $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ Н/м, с полиметилметакрилатом — $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Н/м [17], а с полибутадиеном уже при 20 °С — около $1 \cdot 10^{-3}$ Н/м [18]. При таком малом межфазном натяжении и высокой вязкости смеси частицы дисперсной фазы легко изменяют форму при сдвиговых деформациях в смесительном оборудовании, и возникающая анизометричность фиксируется при охлаждении расплава. В смеси полистирола с полиметилметакрилатом дисперсная фаза при продавливании расплава через капилляр приобретает форму вытянутых волокон [19]. Таким образом, помимо обычной анизотропии свойств в результате ориентации макромолекул при выходе из экструдера, каландра и т. п. в двухфазной смеси возникает дополнительная анизотропия вследствие ориентации и вытяжки частиц дисперсной фазы [20].

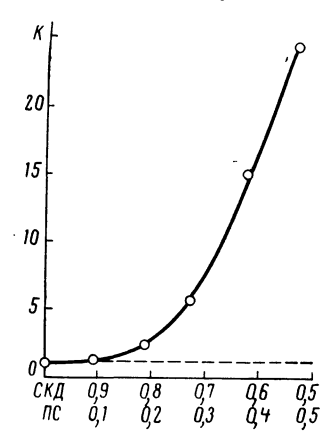


Рис. VII.3. Зависимость коэффициента усиления в смеси полибутадиен — полистирол от содержания полистирола. Смесь получена на вальцах при 130 °С.

Вытянутые частицы дисперсной фазы могут контактировать между собой, образуя структуры коагуляционного или конденсационного типа: в первых имеются тонкие прослойки дисперсионной среды между частицами, во вторых контакт частиц осуществляется непосредственно, в результате «сварки» полимера дисперсной фазы.

При введении полистирола в каучуки при перемешивании на горячих вальцах наблюдается эффект усиления каучука полистиролом. Если невулканизованную смесь растягивать, снимая при 20 °С кривую нагрузка — удлинение, можно определить предел текучести σ_Y и, отнеся σ_Y смеси к σ_Y исходного каучука, рассчитать коэффициент усиления K. На рис. VII.3 показана зависимость K от содержания полистирола в смеси. Из рисунка видно, что возрастание K начинается тогда, когда содержание полистирола превышает 20%. Рост коэффициента усиления можно объяснить наличием контактов между вытянутыми частицами полистирола. Такие контакты легко различимы в оптическом микроскопе. Исследование в электронном микроскопе показывает, однако, что между частицами полистирола имеются прослойки каучука (вплоть до 40%-ного содержания полистирола) толщиной менее 0,1 мкм. Эти прослойки каучука придают достаточную эластичность системе. Так, предел текучести σ_Y достигается в смесях полистирола с бутилкаучуком при относительном удлинении не менее 50% даже при 40%-ном содержании полистирола. Хрупкий разрыв происходит лишь при содержании полистирола, равном не менее 50%. Поэтому можно считать, что эффект усиления происходит в результате образования коагуляционных структур дисперсной фазы полистирола в каучуке при содержании полистирола, равном 20—30% и более. Лишь при 50%-ном содержании полистирола возникает конденсационная структура — единый полистирольный каркас, придающий системе хрупкость и другие свойства, характерные для полистирола.

Таким образом, особенность двухфазной структуры смесей полистирола заключается в том, что в широком интервале составов (от 30 : 70 до 70 : 30) смесь состоит как бы из двух взаимно проникающих фазовых сеток: фазы полистирола и фазы другого полимера. Эта особенность определяет и механические свойства системы.

Существующие теории не только не указывают пути расчета большинства механических свойств двухфазных систем, но и вообще не дают подхода к расчету показателей прочности таких систем. Два показателя механических свойств могут быть рассчитаны, хотя часто далеко не точно, это модуль упругости и вязкость расплава смеси полимеров.

Одним из первых было предложено уравнение Кернера [21] для расчета модуля сдвига G дисперсии сферических частиц в матрице

$$\frac{G}{G_1} = \frac{(1-v_2)\,G_1 + (\alpha + v_2)\,G_2}{(1+\alpha v_2)\,G_1 + \alpha\,(1-v_2)\,G_2}$$

где G — модуль сдвига; v_2 — объемная доля дисперсной фазы; индекс 1 — соответствует дисперсионной (непрерывной) среде; индекс 2 — дисперсной фазе.

Величина α является функцией коэффициента Пуассона непрерывной среды ν_1:

$$\alpha = \frac{2\,(4-5\nu_1)}{7-5\nu_1}$$

Модификацией уравнения Кернера является уравнение Такаянаги [22]:

$$G = G_1 \frac{(7-5\nu_1)\,G_1 + (8-10\nu_1)\,G_2 - (7-5\nu_1)\,(G_1-G_2)\,v_2}{(7-5\nu_1)\,G_1 + (8-10\nu_1)\,G_1 + (8-10\nu_1)\,(G_1-G_2)\,v_2}$$

В ряде случаев уравнения типа Кернера или Такаянаги позволяют рассчитать модуль смеси полистирола с каучуками или другими полимерами и облегчают выбор соотношения полимеров для получения материала с необходимой жесткостью. Кроме того, определяя модуль смеси и сравнивая его со значением, рассчитанным по уравнениям, можно выявить структуру смеси. Действительно, значение модуля зависит от того, какой полимер в смеси образует непрерывную фазу, а какой находится в виде дисперсных частиц. Особенность смесей полимеров такова, что заранее трудно предугадать, при каком соотношении полимеров можно получить непрерывной фазу того полимера, который необходим. Рассчитывая модуль в

предположении того, что либо один, либо другой полимер находятся в непрерывной фазе, можно, сравнивая рассчитанные значения с экспериментально полученными, довольно точно выяснить природу непрерывной фазы.

Уравнение Кернера для некоторых случаев можно упростить. Так, для ударопрочного полистирола или пенополистирола можно пренебречь модулем сдвига дисперсной фазы по сравнению с модулем полистирола, при этом уравнение примет вид

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_1}\left\{1 + \frac{v_2}{v_1}\left[\frac{15(1-\nu_1)}{7-5\nu_1}\right]\right\}$$

Ниже показано рассчитанное таким образом изменение модуля идеализированной (со сферическими включениями) пены полистирола, коэффициент Пуассона которого принят равным 0,4:

Объемная доля v_2	Модуль G, (Н/м²)$\cdot 10^{-11}$	Объемная доля v_2	Модуль G, (Н/м²)$\cdot 10^{-11}$
0	100	0,6	27,1
0,1	83,3	0,7	19,3
0,2	69,0	0,8	12,2
0,3	56,5	0,9	5,82
0,4	45,5	0,95	2,84
0,5	35,7	1,0	0

Для каучука, содержащего твердый наполнитель типа полистирола, при умеренном наполнении можно пользоваться другой упрощенной формулой Кернера:

$$G = G_1\left\{1 + \frac{v_2}{v_1}\left[\frac{15(1-\nu_1)}{8-10\nu_1}\right]\right\}$$

При сравнимых значениях модулей обеих фаз (например, для смеси полистирола с другими полимерами) наблюдается различие в модулях смеси при разном соотношении модулей фаз (табл. VII.2).

Таблица VII. 2. **Модули системы с твердым наполнителем при $\nu_2 = 0,25$ и $\nu_1 = 0,5$**

v_2	Отношение G/G_1		
	$G_2/G_1=2$	$G_2/G_1=10$	$G_2/G_1=100$
0,00	1,000	1,00	1,00
0,10	1,074	1,22	1,3
0,20	1,152	1,50	1,7
0,30	1,238	1,90	2,4
0,40	1,330	2,44	3,7
0,50	1,426	3,15	6,5
0,60	1,530	4,01	12,3
0,65	1,586	4,48	16,9
0,70	1,636	5,00	21,9
0,75	1,692	5,53	27,6
0,80	1,750	6,12	33,4

При динамических исследованиях смесей полистирола с другими полимерами, когда определяется комплексный модуль сдвига, для его расчета можно пользоваться приведенной общей формой уравнения Кернера, где вместо G, G_1, G_2 подставляют G^*, G_1^*, G_2^*. При переходе к модулю растяжения пользуются обычным уравнением

$$E^* = 2(1+\nu)G^*$$

Позднее Халпин показал [23], что уравнение Кернера, как и многие другие, можно представить в более общей форме:

$$M = M_1\frac{1+ABv_2}{1-Bv_2}$$

где M и M_1 — упругие модули смеси и непрерывной среды (модули Юнга, или модули сдвига, или объемные модули); A и B — константы.

Константа A зависит от формы частиц наполнителя и коэффициента Пуассона для непрерывной среды ν_1, а константа B равна

$$B = \frac{(M_2/M_1)-1}{(M_2/M_1)+A}$$

Нильсен показал, что при наполнении следует учитывать не столько v_2, сколько ту долю, которую составляет наполнитель от значения предельного наполнения v_m. Объемная доля плотно упакованных частиц наполнителя v_m рассчитывается теоретически или определяется экспериментально по величине седиментационного объема. При этом

$$\frac{G}{G_1} = \frac{1+ABv_2}{1-B\psi v_2}$$

и

$$\Psi = 1+\left(\frac{1-v_m}{v_m^2}\right)v_2$$

Константа A и обобщенный коэффициент Эйнштейна

$$K = \frac{d(M/M_1-1)}{dv_2}$$

связаны между собой следующим образом

$$A = K-1$$

Эйнштейн показал, что $K = 2,5$ для суспензии жестких сфер в среде с коэффициентом Пуассона $v_2 = 0,5$. Значения K_ν при различных значениях ν_1 можно приблизительно рассчитать, пользуясь данными (где $K_\nu/K_{0,5}$ — отношение коэффициентов Эйнштейна при некотором значении коэффициентов Пуассона ν и $\nu = 0,5$) [24]:

ν_1	0,5	0,4	0,35	0,30	0,2
$K_\nu/K_{0,5}$	1,00	0,90	0,867	0,84	0,80

Значения $K_\nu/K_{0,5}$ для других ν_1 можно найти интерполяцией. Можно также рассчитать K для несферических частиц и для агрегатов частиц [24, 25].

Таким образом, обобщенное уравнение

$$M = M_1 \frac{1+(K-1)Bv_2}{1-B\psi v_2}$$

позволяет достаточно точно рассчитать показатели механических свойств двухфазной системы более сложной, чем дисперсия сферического наполнителя в упругой среде. Это особенно важно, если учесть, что смеси полистирола с другими полимерами, как правило, представляют дисперсии анизометричных частиц в матрице.

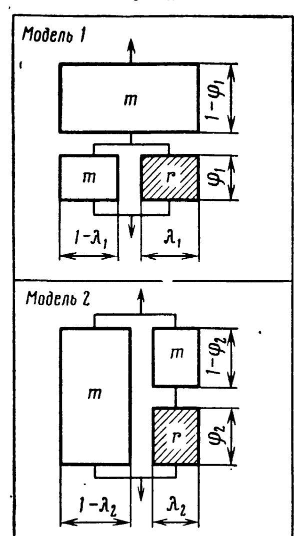


Рис. VII.4. Эквивалентные механические модели, отображающие динамические механические свойства двухфазных систем. Элемент m отражает свойства непрерывной фазы, элемент r — свойства дисперсной фазы.

Были сделаны попытки применить модельные представления для описания вязкоупругих свойств двухфазных смесей полимеров, в особенности для ударопрочных полимеров. Одной из первых была предложена модель Такаянаги [26]. На рис. VII.4 представлены два варианта модели, в которой заштрихованная часть представляет собой дисперсную фазу. Параметры модели λ и φ зависят от структуры смеси и, конечно, от соотношения полимерных компонентов. На основе предложенной модели можно рассчитать, в частности, значения модуля, тангенса механических потерь и других величин для полистирола, наполненного каучуком, когда при одном и том же наполнении структура смесей несколько различается, например, наличием включений микрочастиц полистирола в частицах дисперсной фазы каучука [27]. Изменяя параметры φ и λ, можно получить одно и то же значение модуля на основе модели 1 и 2. Это свидетельствует о том, что модели в принципе эквивалентны. Если $\nu^* = \nu' = \nu$, то для модели 1

$$G^* = \left[\frac{\varphi_1}{\lambda_1 G_2^* + (1-\lambda_1) G_m^*} + \frac{(1-\varphi_1)}{G_m^*}\right]^{-1}$$

Очевидно, что $\lambda_1\varphi_1 = v$, где v — объемная доля дисперсной фазы. Это уравнение совпадает с уравнением Кернера, если

$$\varphi_1 = \frac{v(1+\alpha)}{\alpha+v} \quad \lambda_1 = \frac{\alpha+v}{1+\alpha}$$

Аналогично для модели 2 может быть записано выражение комплексного модуля:

$$G^* = \lambda_2 \left[\frac{\varphi_2}{G_2^*} + \frac{1-\varphi_2}{G_m^*}\right]^{-1} + (1-\lambda_2) G_m^*$$

Полученное уравнение совпадает с уравнением Кернера при условии, что

$$\varphi_2 = \frac{1+\alpha v}{1+\alpha} \quad \lambda_2 = \frac{v(1+\alpha)}{1+\alpha v}$$

И, наконец, уравнения, записанные для моделей 1 и 2, эквивалентны при условии, что

$$\lambda_1 = 1 + v - \varphi_2 \quad \lambda_1\varphi_1 = \lambda_2\varphi_2 = v$$

Аналогичный подход к расчету вязкости расплава двухфазной смеси приводит, например, к формуле Такаянаги [22]:

$$\eta^* = \eta_1^* \frac{3\eta_1^* + 2\eta_2^* - 3(\eta_1^* - \eta_2^*) v_2}{3\eta_1^* + 2\eta_2^* + 2(\eta_1^* - \eta_2^*) v_2}$$

где η^* — комплексная вязкость.

Вязкость расплава смеси полимеров с широким МВР может быть также рассчитана по эмпирическому уравнению, предложенному Кандыриным и Кулезневым [6]:

$$\lg \eta = w_2^2 \lg \eta_2 + (1 - w_2^2) \lg \eta_1$$

где w_2 — весовая доля дисперсной фазы; η — эффективная вязкость расплава.

Зависимость вязкости от соотношения полимеров в смеси полистирола с полиметилметакрилатом показана на рис. VII.5. Приведенные кривые достаточно типичны в том смысле, что ни одна из имеющихся формул не описывает всей кривой вязкость — состав (или изменение модулей), включая область обращения фаз. Описывается либо часть кривой, в которой компонент А является непрерывной фазой, либо противоположная часть кривой, где компонент В является непрерывной фазой.

При смешении полистирола с другими полимерами нельзя однозначно сказать, какой полимер при данном соотношении компонентов образует непрерывную фазу. Так, на рис. VII.5 показаны кривые изменения вязкости смесей, полученных при перемешивании на горячих вальцах. Если же смешать порошки полистирола и полиметилметакрилата, спрессовать таблетки и определить вязкость без предварительного перемешивания, то экспериментальная кривая совпадет с расчетной кривой, соответствующей дисперсии расплава полиметилметакрилата в расплаве полистирола. Обращение фаз полимеров при перемешивании на вальцах смеси полистирола и полиметилметакрилата в соотношении 1 : 9 приводит (при 150 °C) к увеличению вязкости смеси почти в 10 раз.

Известно, однако, что менее вязкий полимер легче образует непрерывную среду, в которой диспергирован более вязкий полимер. Поэтому добавление более вязкого полимера к менее вязкому мало изменяет вязкость смеси (примерно пропорционально объемной доле добавляемого полимера, т. е. согласно закону Эйнштейна). В то же

время маловязкий полимер легко образует непрерывную фазу, и вязкость смеси при его введении резко снижается. Это особенно хорошо видно на примере смесей полистирола разного молекулярного веса с полиизопреновым каучуком СКИ-3 (рис. VII.6).

Весьма интересными свойствами обладают смеси полистирола с другими полимерами, добавленными в количествах, соответствующих пределу расслаивания смеси. Так, введение около 0,2% полиметилметакрилата в полистирол приводит к снижению вязкости рас-

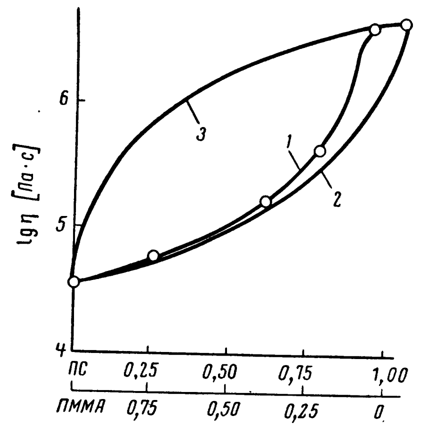


Рис. VII.5. Зависимость вязкости при 150 °С от состава вальцованных смесей полистирола и полиметилметакрилата:

1 — экспериментальная кривая при $\lg\tau = 6{,}3\cdot 10^{-3}$ Н/м²; *2* — расчетная кривая для системы капли полиметилметакрилата в расплаве полистирола; *3* — капли полистирола в расплаве полиметилметакрилата.

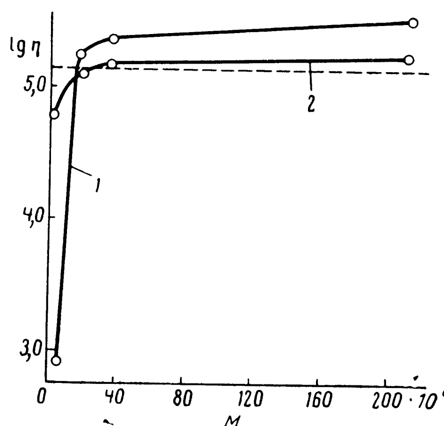


Рис. VII.6. Зависимость вязкости смесей полистирола и СКИ-3 от молекулярного веса полистирола при 130 °С и $\lg\tau = 6{,}5\cdot 10^{-3}$ Н/м. Пунктирная линия — вязкость СКИ-3.

1 — содержание полистирола в смеси 40%; *2* — содержание полистирола в смеси 5%.

плава в 5—7 раз. Эффект этот наблюдается и при добавлении других полимеров, в том числе более вязких, чем расплав полистирола [6]. Снижение вязкости, а также изменение других физико-механических свойств смеси связывается с возникновением особого критического состояния при переходе системы от однофазной к двухфазной.

В промышленности иногда применяются тройные смеси полимеров. В таких случаях можно использовать данные о зависимостях свойство — состав, полученные для бинарных смесей тех полимеров, из которых делают тройную смесь. Воспользовавшись известным принципом парной (бинарной) аддитивности, можно рассчитать свойства тройной смеси, зная свойства соответствующих бинарных смесей [6].

Смеси полимеров с полистиролом и его сополимерами получили значительное распространение в промышленности. Эксплуатационные свойства таких смесей улучшаются, если прочность связи на гра-

нице раздела фаз достаточно высока. Это достигается обычно формированием химических связей между полимерами. Поэтому в качестве усилителя каучуков чаще применяется не сам полистирол, а его сополимеры с бутадиеном, например сополимер стирола с 15% бутадиена (смола СКС-85). Наличие двойных связей в смоле обеспечивает совулканизацию смолы с каучуком. Для повышения температуры размягчения смолы предлагают вместо сополимера стирола с бутадиеном применять сополимер с пипериленом (пентадиен-1,3). Присутствие дополнительной метильной группы в сополимере повышает температуру размягчения смолы на 6—7 °С [29].

Информацию о техническом применении смесей каучука с полистиролом можно найти в книге Шварца и Динзбурга [30]. В литературе имеются также сведения о применении смесей полистирола с полиэтиленом, бутадиен-стирольного блок-сополимера или полистирола с поливинилхлоридом и др.

Статистические сополимеры стирола

Из многочисленных сополимеров стирола с различными мономерами наибольшее распространение получили сополимеры с бутадиеном, сополимеры с акрилонитрилом, сополимеры с дивинилбензолом. Ограниченное применение находят тройные сополимеры бутадиена и стирола с метакриловой кислотой (карбоксилатные каучуки) и некоторые другие сополимеры.

Сополимеры с бутадиеном, в которых содержание стирола составляет 10, 30 или 50%, относятся к каучукам, а сополимеры, в которых содержание стирола составляет 70—95% (обычно 85 или 90%), — к пластмассам.

Статистические сополимеры стирола с бутадиеном отличаются по свойствам от смесей с тем же содержанием стирола. Это прежде всего (и наиболее отчетливо) сказывается на температуре стеклования T_g. Так, в смесях полимеров вследствие их двухфазности каждая фаза стеклуется при характерной для нее температуре, поэтому смесь полистирола с полибутадиеном имеет две температуры перехода: при охлаждении стеклуется сначала полистирол при 100 °С, а потом полибутадиен при —100 °С. Если полистирола в смеси мало, она сохраняет эластичность вплоть до температур, близких к —100 °С. Статистические сополимеры стеклуются при одной температуре, занимающей промежуточное положение между значениями T_g гомополимеров. Эта температура определяется по одному из следующих уравнений:

$$T_g = v_1 T'_g + v_2 T''_g$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T'_g} + \frac{w_2}{T''_g}$$

где T_g, T'_g, T''_g — температуры стеклования сополимера и гомополимеров, К; v — объемная доля компонента в сополимере; w — весовая доля компонента в сополимере.

Ниже приведены значения T_g для сополимеров стирола и бутадиена:

Содержание стирола, %	0	10	30	50	60	70	80	90	100
T_g, °C	—100	—80	—72	—46	—24	—4	14	34	100

При изменении соотношения мономеров в сополимере некоторые физико-механические свойства изменяются иногда не аддитивно

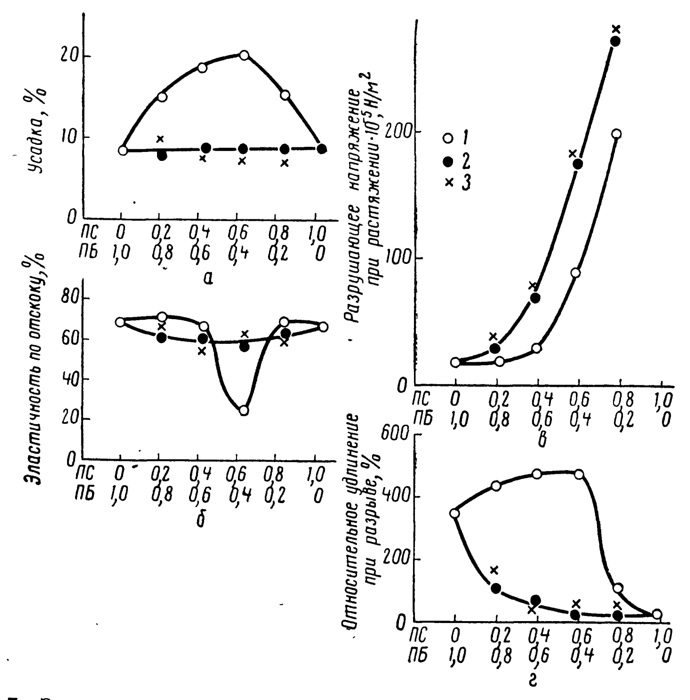


Рис. VII.7. Зависимость усадки невулканизованной смеси (*а*), эластичности по отскоку (*б*), разрушающего напряжения при растяжении (*в*) и относительного удлинения при разрыве (*г*) для смесей и статических сополимеров стирола и бутадиена:

1 — сополимеры; *2* — смеси, полученные на вальцах; *3* — смеси, полученные смешением латексов.

а экстремально, тогда как в смесях изменение свойств с изменением состава смеси происходит более плавно, причем для смесей полистирола с полибутадиеном это практически не зависит от способа совмещения (смесь латексов или смесь, полученная на вальцах). На рис. VII.7 показана зависимость усадки (при снятии сополимера или смеси с вальцов), эластичности по отскоку, разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве для смесей и сополимеров бутадиена и стирола [32].

Сополимер стирола с акрилонитрилом, содержащий 10—30% акрилонитрила, при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии (теплостойкость по Мартенсу 90 °С). Он легче растворяется в полярных растворителях, чем гомополимер, поэтому их стойкость к действию нефтяных масел больше, чем полистирола. Сополимеры с акрилонитрилом имеют повышенные твердость, ударную вязкость, стойкость к старению, а также термостабильность. Повышенная термостабильность сополимеров позволяет получать из них методом литья под давлением изделия бытового назначения, а также корпуса приборов и т. д. Для тех же целей применяются сополимеры стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом. Основная цель сополимеризации — повышение ударостойкости и термостойкости ПС.

Помимо статистических сополимеров получают чередующиеся сополимеры типа АВАВАВАВАВАВ, свойства которых иногда заметно отличаются от свойств статистических. В чередующихся сополимерах преимущества в свойствах выражены иногда весьма отчетливо по сравнению со статистическими сополимерами [56].

Привитые и блок-сополимеры стирола

Выше указывалось на ограниченную совместимость полимеров и их склонность образовывать при смешении двухфазные системы. Поскольку с уменьшением молекулярного веса совместимость полимеров растет, структура сополимеров зависит от размера участков макромолекул, которые состоят из одного и того же мономера. При получении статистических сополимеров возможно образование блоков из одного мономера. Специальными методами получают блоки большой длины. Можно получать сополимеры, в которых молекула состоит из двух или трех блоков или на макромолекулу одного полимера (или статистического сополимера) привиты блоки другого полимера, длина которых соизмерима с длиной основной цепи. В таких системах взаимная растворимость разных блоков мала, и они группируются вместе так, что, несмотря на их химическую связанность друг с другом, в системе возникают микрообъемы, называемые обычно доменами, которые состоят практически только из блоков того или иного полимера.

В настоящее время известен лишь один случай, когда гомополимеры, несовместимые в отсутствие растворителя и образующие при смешении двухфазную систему, оказываются взаимно растворимыми. В таких сополимерах блоки гомополимеров связаны химически. Это блок-сополимеры стирола и α-метилстирола, которые образуют однофазную систему даже при увеличении молекулярного веса блоков до 200 000, независимо от того, два или три блока входит в состав макромолекулы. Смесь полистирола и поли-α-метилстирола отчетливо двухфазна [28].

Если в сополимере преобладает содержание одного из мономеров, то соответствующие блоки образуют непрерывную среду, тогда как блоки мономера, находящегося в меньшем количестве, образуют домены — частицы дисперсной фазы (рис. VII.8). Интересно, что

при большой длине блоки в доменах обладают гибкостью, как обычные макромолекулы, и поэтому конформации блоков определяются гауссовой статистикой. Это было показано при исследовании свойств разбавленных растворов блок- и привитых сополимеров, причем уже в предельно разбавленном растворе наблюдается сегрегация блоков, что отражается на некоторых оптических и гидродинамических свойствах клубков макромолекул блок-сополимеров.

Предполагая наличие статистических клубков для каждого блока, можно рассчитать размер доменов для сополимеров стирола и бутадиена. Для «двублочников» типа полистирол — полибутадиен оказалось хорошее согласие теории с опытом. Это позволяет в настоящее время утверждать, что блоки в каждой фазе блок-сополимера имеют форму статистических клубков. Причем не только размер, но и форма доменов определяется главным образом двумя требованиями: наличием статистических клубков в каждой фазе и максимальным разделением химически связанных блоков, входящих в состав молекулы блок-сополимера [34].

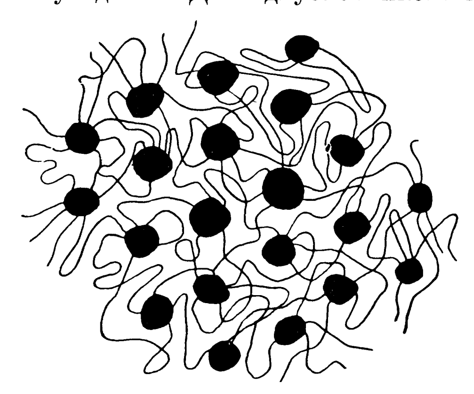


Рис. VII.8. Схематическое изображение структуры блоксополимеров стирола типа С — Б — С. Затемненные области — домены полистирола.

Практически вся теория строения и свойств блок-сополимеров развивается применительно к блок-сополимерам бутадиена и стирола типа полистирол — полибутадиен — полистирол и к «двублочникам», молекулы которых состоят из блоков полибутадиена и блоков полистирола. Первые обозначаются СБС, вторые — СБ.

В зависимости от соотношения стирола и бутадиена в макромолекуле требование сохранения блоками конформации статистических клубков приводит к разной форме доменов. Известна форма сферических частиц (типичная для блок-сополимера с 30% стирола), цилиндров, отмечено также возникновение слоистых структур. Если пленка блок-сополимера получается из раствора, то вследствие медленного увеличения вязкости в процессе выпаривания растворителя создаются достаточно равновесные условия для формирования структуры. При этом домены полистирола располагаются идеально равномерно в пространстве, образуя регулярную структуру. Такая структура обеспечивает рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами так, как это происходит обычно в системах с дальним порядком в расположении частиц. Размеры сферических доменов в блок-сополимерах, рассчитанные из рентгенограмм, а также по данным электронно-микроскопических исследований, составляют 100—200 Å

(чаще 120—150 Å). Двухфазная система, в которой размер частиц составляет 800—1000 Å (примерно 1/5 длины волны видимого света), выглядит мутной. Такие системы могут быть прозрачными лишь в случае близости значений показателя преломления фаз. Различия в показателях преломления для полистирола и полибутадиена достаточно велики, поэтому прозрачность блок-сополимера определяется только размером частиц. Обычные блок-сополимеры прозрачны именно из-за малого размера доменов полистирола.

В блок-сополимерах бутадиена и стирола на границе раздела фаз, так же как и в смесях, происходит сегментальное растворение, приводящее к возникновению переходного слоя. Кэйлбл и Керлин [35] определили, что в блок-сополимере СБС типа кратон 101 радиус сферического домена равен 59,5 Å, а толщина переходного слоя — 11,5 Å. При этом объемные доли составляют: доменов 0,17, вещества в переходном слое 0,12, а полибутадиена 0,71.

Рис. VII.9. Зависимость механических потерь от температуры для пленок кратона 101, полученных из разных растворителей:
1 — смесь бензола с гептаном; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — смесь тетрагидрофурана с метилэтилкетоном.

Большой объем переходного слоя приводит иногда к появлению третьего, промежуточного максимума механических потерь на их температурной зависимости [37]. На рис. VII.9 показано влияние температуры на механические потери для пленок кратон 101 [36], полученных из раствора в разных растворителях. Видно, что в зависимости от природы растворителя значение промежуточного максимума изменяется. Это указывает на изменение размера переходного слоя при различных условиях формирования пленки.

Таким образом, в отличие от смесей полистирола с каучуками в блок-сополимерах такого же состава размер частиц дисперсной фазы примерно в 50—100 раз меньше и частицы связаны химическими связями со средой. К сожалению, в этой области почти отсутствуют систематические работы, посвященные установлению связи между механическими свойствами и параметрами двухфазной структуры.

Интересное сопоставление свойств блок-сополимеров разной структуры безотносительно к параметрам коллоидной структуры их в конденсированном состоянии было сделано Мацуо [57]. Результаты сопоставления приведены в табл. VII.3.

Очевидно, что изменение числа блоков при сохранении общего соотношения мономеров в макромолекуле приводит к уменьшению размера блоков и уменьшению размера доменов полибутадиена в матрице полистирола.

Механические свойства блок-сополимеров бутадиена и стирола типа СБС и СБ, содержащие 30% стирола, совершенно различны.

Таблица VII.3. **Сопоставление свойств бутадиен-стирольных блок-сополимеров со свойствами ударопрочного полистирола и смеси полистирола с полибутадиеном**

Образец	Стирол:бутадиен (по загрузке)	Относительное удлинение при разрыве, %	Светопропускание, %	Ударная прочность по Шарпи, (Н·м/м²)·10⁻³	Температура размягчения, °С
С	100:0	7	90	2,1	97
СБ	60:40	2	62	2,5	83
СБС	60:40	70	71	4,4	67
БСБ	60:40	2	51	2,4	78
СБСБ	60:40	23	70	3,1	55
Промышленный ударопрочный ПС	—	30	0	7,0	75
Смесь ПС:ПБ	60:40	2	0	0,5	—

Сополимеры СБ в невулканизованном виде непрочны. В сополимерах типа СБС блоки полибутадиена оказываются химически связанными с двумя доменами полистирола. Если учесть, что блоки каучука имеют чрезвычайно узкое МВР и домены полистирола весьма равномерно распределены в матрице каучука, то очевидно, что блок-сополимер представляет почти идеальную пространственную сетку,

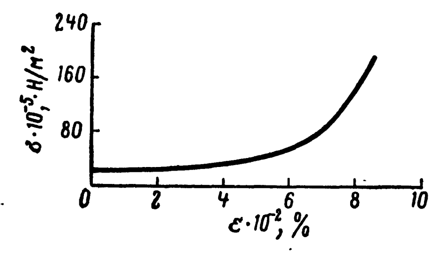


Рис. VII.10. Зависимость номинального напряжения от удлинения для пленок кратона 101 при 22 °С и скорости деформации $\dot{\varepsilon} = 0{,}444$ мин⁻¹. Разрушающее напряжение при растяжении $193{,}6 \cdot 10^5$ Н/м²; относительное удлинение при разрыве 844%.

в которой отсутствуют свободные концы (дефекты сетки), а в узлах ее находятся домены полистирола диаметром 100—200 Å. Разрушающее напряжение при растяжении таких блок-сополимеров в невулканизованном состоянии и в отсутствие наполнителя превышает 30 МН/м². Если сополимер нагреть выше температуры стеклования полистирола, то он приобретет способность течь, а при последующем охлаждении снова приобретет свойства пространственно-сшитого полимера. Такое уникальное сочетание пластичности при нагревании и упругости при обычных температурах обусловило название этого класса блок-сополимеров — термоэластопласты.

На рис. VII.10 приведена типичная кривая нагрузка — удлинение для кратона 101. Из рисунка видно, что на начальной стадии полимер деформируется упруго, и только при достижении определенного напряжения начинается обычное для сшитых полимеров развитие больших обратимых деформаций. Для таких полимеров первые

циклы деформации характеризуются большой площадью петли гистерезиса, обусловленной разрушением пространственной двухфазной структуры. Увеличение МВР в блоках полибутадиена резко снижает прочность термоэластопласта до значения около 6—8 МН/м².

Получение термоэластопластов стало возможным благодаря методу полимеризации с помощью «живущих радикалов». Раньше двухфазные сополимеры стирола получали радикальной полимеризацией стирола, набухшего в каучуке (главным образом натуральном). В результате передачи цепи через каучук образовывались привитые сополимеры («гевеяплюсы») [38]. Кроме стирола прививали также метилметакрилат. Было показано влияние природы растворителя на свойства продукта: чем больше сродство растворителя к полистиролу, тем больше развертываются цепи полистирола и свертываются цепи каучука, что приводит к получению жестких материалов.

Цереза описал получение 112 различных типов блок- и привитых сополимеров с полистиролом [38]. Лишь немногие из них нашли применение. В первую очередь следует отметить применение «двублочников» в качестве своеобразных «эмульгаторов», повышающих стабильность эмульсии раствора одного гомополимера в другом. Так, при введении блок-сополимера типа СБ в быстро расслаивающийся раствор смеси полистирола и полибутадиена макромолекулы полистирола концентрируются вблизи блоков полистирола, входящих в блок-сополимер, а макромолекулы полибутадиена — вблизи блоков бутадиена. Блок-сополимер препятствует расслаиванию такой эмульсии, что приводит к повышению ее стабильности. Он не влияет на величину межфазного натяжения, которое на границе раздела растворов полимеров составляет сотые или даже тысячные доли дин на 1 см [39].

Для проявления эмульгирующей способности блок-сополимер должен иметь определенную минимальную длину блоков; так, для сополимера СБ блок должен содержать не менее 500 мономерных единиц как стирола, так и бутадиена [40].

Наряду с сополимерами типа СБС и СБ в промышленности получают сополимеры типа СИС — изопренстирольные термоэластопласты. Свойства их принципиально не отличаются от свойств бутадиен-стирольных блок-сополимеров.

Привитые сополимеры стирола на полиолефинах и других полимерах являются модификаторами свойств поверхности. В некоторых случаях после химической обработки они могут служить ионообменными мембранами. Привитые и блок-сополимеры стирола с различными полимерами применяются и во многих других областях [41].

Ударопрочные сополимеры стирола

Обычно ударными нагрузками называют такие механические воздействия на материал, которые происходят со скоростью 5—25 м/мин. Из-за наличия многих дефектов в материале и происходящей при этом концентрации напряжений может возникнуть

трещина, которая быстро разрастается, и разрушение произойдет при сравнительно небольших нагрузках. Рост трещин может прекратиться, если перенапряжения, сконцентрированные в ее вершине, успеют отрелаксировать раньше, чем призойдет нарушение целостности образца. Естественно, что чем больше скорость деформации приближается к скорости ударных воздействий, тем меньше возможности для релаксации перенапряжений в образце.

Интенсивная диссипация энергии происходит тогда, когда велики

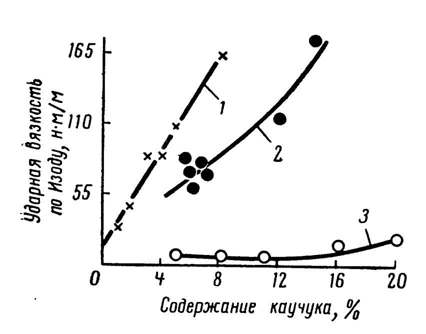


Рис. VII.11. Зависимость ударной вязкости по Изоду от содержания каучука в разных системах:

1 — ударопрочный сополимер, полученный полимеризацией стирола в растворе каучука; 2 — смесь промышленных образцов; 3 — смесь каучука с полистиролом [45].

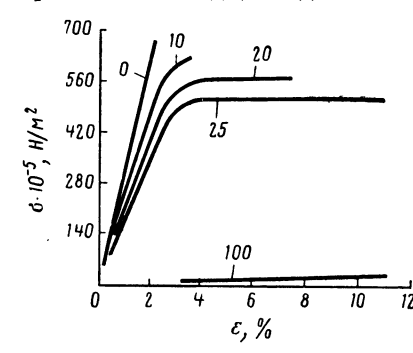


Рис. VII.12. Кривые нагрузка — удлинение при скорости 3,4 м/мин механических смесей полистирола и пространственно сшитого бутадиен-стирольного сополимера. Цифры на кривых — содержание сополимера в %.

механические потери при деформации, т. е. в температурно-временных условиях, соответствующих максимуму потерь на кривой зависимости тангенса потерь от частоты или температуры. Если $\mathrm{tg}\,\delta < 0{,}02$, полимер является хрупким; если $\mathrm{tg}\,\delta > 0{,}1$, полимер обладает большой стойкостью к удару. Полистирол относится к числу хрупких полимеров. Для него не характерны β-релаксационные переходы, которые в таких полимерах, как полиметилметакрилат, поликарбонат и других, обеспечивают диссипацию механической энергии в растущей трещине и повышение способности сопротивляться разрушению при ударе. Поэтому в полистирол вводят каучуки, которые способны рассеивать энергию удара при температурах от —40 °С и выше, поскольку в этой области температур они обычно обладают достаточно большим tg δ. Для введения каучука обычно используют метод прививки в латексе или в растворе (рис. VII.11) [45]. Метод простого смешения полистирола с каучуком применяется редко, так как он обеспечивает менее эффективную защиту от удара.

Как правило, при получении ударопрочных полимеров каучуковая фаза оказывается слегка структурированной, что достигается либо введением структурирующих агентов в процессе полимеризации в растворе, либо предварительным структурированием каучука

в латексе. Размер частиц дисперсной фазы в ударопрочных полимерах колеблется в широких пределах — от сотых долей микрона до десятков микрон; в промышленных образцах размер частиц составляет 0,1—5 мкм. Прозрачные ударопрочные пластмассы не должны содержать частиц более 0,1 мкм. На рис. VII.12 показано влияние содержания микрогеля (сшитых частиц) бутадиен-стирольного каучука на характер кривых нагрузка — удлинение полистирола. Из рисунка видно, что с повышением дозировки каучука полистирол перестает разрушаться хрупко и площадь под кривой увеличивается с увеличением содержания каучука, т. е. возрастает энергия разрушения пластмассы.

Многие исследователи пытались выяснить механизм повышения ударной прочности полистирола при введении каучука, однако четкой картины этого механизма пока нет.

Мерц [46] предположил, что образующаяся в пластмассе трещина, контактируя с частицей каучука, деформирует ее и перенапряжения в вершине трещины расходуются на деформацию частицы, диссипируясь и превращаясь в конечном итоге в тепло внутреннего трения каучука. Мацуо [47] показал, что действительно в микротрещинах, возникающих при ударе, находятся тяжи ориентированного каучука. Когда размер частиц каучука становится соизмеримым с радиусом кривизны вершины трещины, т. е. меньше 100 Å, эффект усиления практически исчезает.

Бакнэл и Смит [48] отметили, что в отличие от обычного полистирола в ударопрочном полистироле всегда возникает большое количество микротрещин, что указывает на развитие чрезвычайно большой поверхности разрушения. В соответствии с теорией Гриффита это может быть непосредственной причиной увеличения ударной прочности полимера. Частицы каучука рассматриваются как концентраторы напряжения, которые инициируют развитие микротрещин. Мацуо показал [49], что при этом существенную роль играет число частиц дисперсной фазы в единице объема. Так, при расстоянии между частицами, не более чем в 1,5 раза превышающем их диаметр, рост микротрещины начинается при небольших напряжениях и трещины растут от частицы к частице. Это согласуется с тем обстоятельством, что микротрещины в ударопрочном полистироле разрастаются от частицы к частице и не ориентируются исключительно в направлении, перпендикулярном действию силы. Практически далеко не все частицы каучука генерируют микротрещины; например, трещины не возникают около частиц размером более 4 мкм. Существенно, что введение частиц твердого наполнителя или пузырьков воздуха, также являющихся концентраторами напряжения, не приводит к повышению ударопрочности.

Предполагалось, что увеличение механических потерь в системе при деформации в присутствии каучука может привести к возникновению местных очагов теплообразования и вызвать повышение температуры и, следовательно, облегчить вынужденно-эластическую деформацию полистирола. Бойер [50] предположил, что каучук

вызывает релаксационные β-переходы в полистироле, которые также способствуют диссипации энергии и росту микротрещин, заполненных ориентированным полистиролом. Это подтверждается практически одинаковым значением энергии активации смещения максимума потерь в каучуке, β-перехода и процесса образования микротрещин.

Ряд данных о механизме усиления полистирола каучуками приводится в работе Кескула [45].

Шмитт [51] обратил внимание на то, что высокая ударная вязкость может быть достигнута только при подвулканизации каучука и наличии химической связи каучука с матрицей полистирола. Он отметил, что термические коэффициенты расширения полистирола и каучука различаются почти в 4 раза ($6 \cdot 10^{-5}$ и $25 \cdot 10^{-5}$ 1/°C). Наличие химических поперечных связей в каучуке и на межфазной границе обусловливает существование пространственно-напряженного состояния в каучуке и прилегающем слое полистирола. Такое состояние вызывает отслоение каучука от полистирола при ударе и возникновение радиальных микротрещин вокруг частиц. Если каучук не вулканизован и со средой не связан, то различие в термических коэффициентах расширения приводит к возникновению пустот либо в фазе каучука, либо на межфазной границе, и эффект усиления полистирола отсутствует.

Ньюман и Стрелла [52] предположили, что вследствие различия коэффициентов Пуассона полистирола (0,33) и каучука (0,49) при деформации возникает гидростатическое давление в матрице, приводящее к увеличению свободного объема и появлению у полистирола способности к вынужденно-эластической деформации. Это, однако, не объясняет, почему введение в полистирол твердых частиц, например двуокиси титана, также приводящих к возникновению гидростатического давления, не увеличивает ударопрочности полистирола.

Брагау [53] выдвинул новую оригинальную теорию усиления полистирола каучуками. Он учел, что перенапряжения в растущей трещине концентрируются не в плоскости трещины, а в двух плоскостях, расположенных под определенным углом к плоскости роста трещины. Поэтому трещина может менять направление роста, и при достижении некоторой критической скорости может произойти разветвление трещины и образование двух растущих под определенным углом друг к другу вторичных трещин. Критическая скорость, при которой начинается ветвление в полистироле, равна 620 м/с, в каучуке — 29 м/с. Естественно, что при переходе трещины в среду каучука скорость ее роста оказывается больше, чем критическая, при которой возможно разветвление ее в каучуке. Растущие микротрещины начинают ветвиться при столкновении с частицей каучука.

Если связь частицы с полистиролом слаба, трещина огибает частицу каучука по границе раздела фаз и ветвления не происходит. Эта теория объясняет также характер влияния размера и полидисперсности частиц каучука на стойкость к удару, содержание каучука, скорость и температуру деформации и т. п.

Были предприняты многочисленные попытки связать количественно тангенс динамических механических потерь ударопрочного полистирола или АБС-пластиков со стойкостью к удару. Проведенные исследования показали, однако, что универсальной корреляции между этими показателями не существует. Лишь в случае, если материалы получены в одинаковых условиях и близки по структуре, изменение tg δ оказывается непосредственно связанным с изменением стойкости к удару (рис. VII.13) [54].

Двухфазные системы обладают повышенной способностью к формированию анизотропных структур при переработке [6]. Это явление характерно и для ударопрочных полимеров [45, 55]. Например, при испытании по методу падающего груза образцов ударопрочного полистирола, полученных литьем под давлением при пониженных температурах расплава, обнаруживается повышенная хрупкость, которая исчезает при повышении температуры литья.

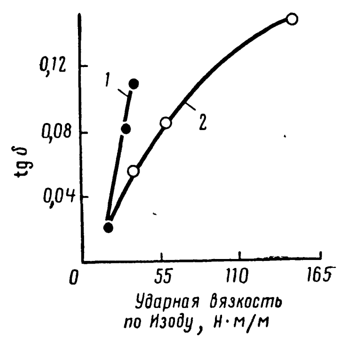


Рис. VII.13. Взаимосвязь ударной вязкости по Изоду и тангенса угла механических потерь в смесях полистирола с каучуком (*1*) и в привитых сополимерах (*2*).

Пониженные значения ударопрочности промышленных образцов (рис. VII.13, кривая *2*) по сравнению с полученными в лаборатории (рис. VII.13, кривая *1*) вполне объяснимы. В промышленности сознательно идут на это снижение ударной прочности, чтобы сохранить на высоком уровне комплекс других свойств, например хорошую текучесть расплава, гладкость поверхности, низкое содержание летучих при переработке и т. д. Отсюда очевидно, что для повышения ударопрочности есть еще немалые резервы.

Таким образом, при получении ударопрочных материалов должны выполняться следующие требования [45].

Температура стеклования каучуковой фазы не должна превышать —50 °C, чтобы ударная прочность полистирола сохранялась в широком интервале температур.

Каучуковая фаза должна быть до некоторой степени пространственно сшита. Степень сшивания влияет на ударную прочность и почти не сказывается на вязкости расплава.

В зависимости от метода получения и концентрации каучука в привитом полимере размер частиц может быть различным, однако полидисперсность желательно сохранить в пределах от менее 1 до 5 мкм.

Ударная прочность может сильно зависеть от способа переработки ударопрочного полимера. Если при литье под давлением возникает значительная ориентация, то получаются низкие значения ударной прочности по методу падающего груза (без надреза). Метод Изода может здесь дать неверную информацию. По возможности следует избегать возникновения анизотропии материала в процессе переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matthews E. F. Англ. пат. 16278, 1912.
2. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г. и др., Коллоидн. ж., 1971, т. 33, с. 98—100.
3. Sieglaff C. L., J. Polymer Sci., 1959, v. 41, p. 319—327.
4. Kern R. L., J. Polymer Sci., 1958, v. 33, p. 524—541; Slocomble R. J. Polymer Sci., 1957, v. 26, p. 9—17.
5. Bank M., Leffingwell, Thies C., «Macromolecules», 1971, v. 4, p. 43—46.
6. Кулезнев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М., «Химия», 1974, с. 10—60.
7. Scott R. L., J. Polymer Sci., 1952, v. 9, p. 423—437.
8. Краус Г., Роллман К. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М., «Химия», 1974.
9. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1972. 320 с.
10. Кулезнев В. Н., Воюцкий С. С., Коллоидн. ж., 1973, т. 35, с. 58—63.
11. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Усп. хим., 1973, т. 42, с. 1278—1309.
12. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А., Коллоидн. ж., 1967, т. 29, с. 170—171.
13. Helfand E., Tagami V. J. Polymer Sci., B, 1971, v. 9, p. 741—746.
14. Hill A. S., Maxwell B., Polymer Eng. Sci., 1970, v. 10, p. 389—392.
15. Manabe S., Murakame R., Takayanagi M., Intern. J. Polymeric Mater., 1971, v. 1, № 1, p. 47—73.
16. Мак Найт В., Стэлдинг Д., Караж Ф. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М., «Химия», 1974.
17. Wu S. J. Polymer Sci., 1971, C, v. 34, p. 19—28.
18. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А., Коллоидн. ж., 1969, т. 31, с. 853—857.
19. Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н., Коллоидн. ж., 1974, т. 36, с. 473—479.
20. Кулезнев В. Н., Евреинов Ю. В., Клыкова В. Д., и др., Коллоидн. ж., 1973, т. 35, с. 281—285.
21. Kerner E. H., Proc. Phys. Soc., B, 1956, v. 69, p. 808—820.
22. Uemura S., Takayanagi M., J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, p. 113—123.
23. Halpin J. C., J. Compos. Mater., 1969, v. 3, p. 732—745.
24. Nielsen L. E., J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4626—4627.
25. Lewis T. B., Nielsen L. E., Trans. Soc. Rheol., 1968, v. 12, p. 421—437.
26. Takayanagi M.. In: Proceedings of y the 4th Intern. Congress on Rheology. Part I. Interscience Publishing. New York, 1965, p. 146—169.
27. Dickie R. A., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 1, p. 45—63.
28. Robeson L. M., Matzner M., Fetters J. L. e. a., ACS Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 1063—1068.
29. Земит С. В., Копылов Е. П., Лазарянц Э. Г. и др., «Каучук и резина», 1970, № 7, с. 28—34.
30. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., «Химия», 1972, 224 с.
31. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. М.—Л., «Химия», 1970. 528 с.
32. Shundo M., Hidaka T., Goto K. e. a., J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 975—989.
33. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., «Химия», 1964. 784 с.
34. Krömer H., Hoffmann M., Kämpf G., Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1970, Bd. 74, № 8—9, S. 851—864.
35. Kaelble D. H., Cirlin E. H., J. Polymer Sci., C., Symposium 1973, № 43, p. 131—148.
36. Beecher J. F., Marker L., Bradford R. D. e. a., ACS Polymer Preprints, 1967, v. 8, № 2, p. 1532—1538.
37. Оськин В. Н., Яновский Ю. Г., Малкин А. Я. и др. Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, № 10, с. 2120—2124.
38. Цереза Р. Блок- и привитые сополимеры. Пер. с англ. Под ред. С. Р. Рафикова. М., «Мир», 1964. 288 с.
39. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А., Коллоидн. ж., 1969, т. 31, № 6, с. 853—859.
40. Molau G. E., Kolloid. Z. u. Z. Polymere, 1970, Bd. 238, № 1—2, S. 493—498.
41. Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Пер. с англ. Под ред. А. Г. Сироты. М.—Л., «Химия», 1970. 215 с.
42. Shaw M. T., J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 2, p. 449—472.
43. Ostromislensky J. Пат. США 1613673, 11/1, 1927.
44. Maximoff A. T. Пат. США 1910847, 23/5, 1933.
45. Keskkula H. Appl. Polymer Symp., 1970, № 15, p. 51—78.
46. Merz E. H., Claver G. C., Baer M., J. Polymer Sci., 1956, v. 22, p. 325—337.
47. Marsuo M., Polymer Eng. Sci., 1969, v. 9, № 3, p. 197—212.
48. Bucknall C. B., Smith R. R., «Polymer», 1965, v. 6, p. 437—450.
49. Matsuo M., Wang T. T., Kwei T. K., ACS Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 1, p. 676—683.
50. Boyer R. F., Polymer Sci., 1968, v. 8, p. 161—180.
51. Schmitt J. A., J. Polymer Sci., 1970, C, № 30, p. 437—445.
52. Newman S., Strella S., J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, p. 2297—2309.
53. Брагау С. Дж. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М., «Химия», 1974, с. 123—138.
54. Keskkula H., Turley S. G., Boyer R. F., J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 351—367.
55. Крашенников А. Н., Зимрутян В. А., Пласт. массы, 1970, № 9, с. 47—51.
56. Kenney J. F., ACS Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 964—969.
57. Matsuo M. e. a., «Polymer», 1968, v. 9, p. 425—437.

УКАЗАТЕЛЬ

Александр Яковлевич Малкин
Станислав Александрович Вольфсон
Валерий Николаевич Кулезнев
Гарий Исаакович Файдель

ПОЛИСТИРОЛ.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ

Редактор Рогайлина А. А.
Технический редактор Кочетова А. С.
Художник Дударев Б. Г.
Корректоры Лазуткина Л. В., Гаврилина Л. В.

Т-12716. Сдано в наб. 27/III 1975 г. Подп. в печ. 11/VII 1975 г.
Формат бумаги $60 \times 90^1/_{16}$. Бум. тип. № 2. Усл печ. л. 18.
Уч.-изд. л. 19,73. Тираж 4000 экз. Зак. 197. Изд. № 815.
Цена 2 руб. 13 коп.

Издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91